TOME 17 N° 2 FÉVRIER 1956

LE JOURNAL DE PHYSIQUE

ET

LE RADIUM

SUR LA MÉCANIQUE SPINORIELLE DU POINT CHARGÉ

Par A. PROCA,
Institut Henri-Poincaré, Paris.

Cet article et le suivant sont les derniers travaux de recherche rédigés par le regretté Al. PROCA. Malgré une longue et cruelle maladie, l'auteur avait réussi à les achever à force de courage et de volonté. Il n'a pu, malgré tout, revoir en détail les épreuves avant de disparaître. La Rédaction du Journal de Physique *a estimé de son devoir de faire paraître ces articles en avertissant le lecteur des circonstances qui ont accompagné leur impression.*

Sommaire. — Après avoir modifié la deuxième hypothèse fondamentale de la mécanique spinorielle de façon à rendre compte de l'existence d'une charge, on calcule les diverses grandeurs d'espace-temps présentant un certain intérêt. Les équations (non-linéaires) et les calculs sont en général très compliqués, sauf dans un cas particulier qui correspond à celui d'une charge constante, cas qui a déjà été traité.

1. — Dans un précédent article (¹) nous avons insisté sur la nécessité absolue où l'on se trouve d'employer les spineurs à la place des vecteurs comme variables de base d'une théorie relativiste, si l'on veut pouvoir couvrir l'intégralité du domaine que peut embrasser une telle théorie. Nous avons examiné l'application de cette idée à la mécanique du point matériel sans plus, et nous avons pu constater que les conditions d'invariance relativistes exigeaient l'introduction de variables surabondantes.

Cela signifie que le corpuscule décrit spinoriellement diffère du point matériel ordinaire par un certain nombre de caractéristiques nouvelles, décrites précisément par ces variables. Le spin est une des ces caractéristiques qui apparaît effectivement dans notre traitement, mais même si l'on en tient compte on n'épuise pas toutes les possibilités offertes par la théorie. L'étape suivante dans l'ordre de complication croissante est la description d'un corpuscule pourvu de spin et en même temps chargé électriquement, à laquelle sont consacrés les paragraphes suivants.

2. — Soit donc un point matériel portant une charge électrique e, que nous supposerons variable pour plus de généralité, soit s le temps propre du corpuscule, $\frac{\mathrm{d}x^\rho}{\mathrm{d}s}$ sa vitesse d'univers et $e\frac{\mathrm{d}x^\rho}{\mathrm{d}s}$ le quadrivecteur courant électrique qu'elle définit.

Pour relier cet espace-temps à l'espace des ξ, il faut admettre, comme dans [I] et pour les mêmes raisons qui ne nous laissent pas beaucoup de choix, une relation de la forme

$$\text{courant} = \xi^+\gamma^\rho\xi$$

soit

$$\boxed{e\frac{\mathrm{d}x^\rho}{\mathrm{d}s} = \xi^+\gamma^\rho\xi} \qquad (1)$$

Sur la base de cette hypothèse on obtient une mécanique spinorielle du point chargé. Nous allons en esquisser plus loin les lignes générales, en suivant en gros les développements de [I], article auquel il faudra se reporter pour les notations ainsi que pour divers résultats déjà obtenus.

3. — **Lagrangien et équations en l'absence de champ.** — Remarquons d'abord qu'on déduit de (1)

$$e = \pm\frac{1}{c}\sqrt{\Omega_1^2 + \Omega_2^2}. \qquad (2)$$

Ce résultat est indépendant du lagrangien choisi, donc du mouvement ; c'est simplement l'expression de la charge en fonction des ξ.

En l'absence d'intéraction, le lagrangien s'écrit, comme dans [I] :

(¹) *J. Physique Rad.*, 1954, **15**, p. 65, désigné dans ce qui suit par [I].

$$L = \frac{1}{2}\left(\frac{d\xi^+}{ds}\xi - \xi^+\frac{d\xi}{ds}\right) + \eta_\rho\left(e\frac{dx^\rho}{ds} - \xi^+\gamma^\rho\xi\right). \quad (3)$$

Le paramètre utilisé ici est le temps propre s du corpuscule, défini par

$$-c^2\,ds = \sum_4^1 (dx^\rho)^2$$

et les η_ρ sont de nouveaux multiplicateurs de Lagrange. Les équations en l'absence de champ s'écriront alors (comparer à [I]) :

$$\frac{d\xi}{ds} = -\eta_\rho\gamma^\rho\xi \qquad \frac{d\xi^+}{ds} = +\eta_\rho\xi^+\gamma^\rho$$
$$e\frac{dx^\rho}{ds} = \xi^+\gamma_\rho\xi \qquad \frac{d}{ds}(e\eta_\rho) = 0. \quad (4)$$

Posons

$$\lambda_\rho = e\eta_\rho.$$

Les λ_ρ sont les composantes de la quantité de mouvement et de l'énergie comme dans [I]. Ce sont des constantes, *alors que les η_ρ ne le sont pas en général*, en raison de (2) et ne le deviennent que si Ω_2 devient nul, cas qu'il faut étudier séparément.

En remplaçant η_ρ et e, on écrit finalement les équations sous la forme :

$$\frac{d\xi}{ds} = \mp\frac{c\lambda_\rho}{\sqrt{(\xi^+\gamma^5\xi)^2 - (\xi^+\xi)^2}}\cdot\gamma^\rho\xi$$
$$\frac{d\xi^+}{ds} = \pm\frac{c\lambda_\rho}{\sqrt{(\xi^+\gamma^5\xi)^2 - (\xi^+\xi)^2}}\cdot\xi^+\gamma^\rho. \quad (5)$$

Le comportement du point matériel chargé dépend ainsi d'équations non linéaires.

4. — **Grandeurs d'espace-temps.** — Malgré cette complication et malgré le fait que les η_ρ ne sont pas des constantes, un certain nombre de résultats se déduisent immédiatement sans difficulté des équations fondamentales. Ainsi par exemple on peut affirmer que toutes les dérivées premières par rapport à s des grandeurs d'espace-temps ont la même forme que dans [I]. Cela découle du fait que la relation (12) de [I] subsiste :

$$\frac{d(\xi^+A\xi)}{ds} = \eta_\rho\cdot\xi^+[\gamma^\rho, A]\xi \qquad A = \text{matrice } 4\times 4. \quad (6)$$

On en déduit *deux résultats importants* :

1° $\boxed{\Omega_1 = \text{constante}}$, propriété sur laquelle nous reviendrons et

2° $\boxed{\lambda_\mu x_\nu - \lambda_\nu x_\mu + \frac{1}{2}m_{\mu\nu} = \text{constante}}$

($\lambda_\mu = e\eta_\mu$ = constante = quantité de mouvement-énergie $m_{\mu\nu} = i\xi^+\frac{i}{2}(\gamma^\mu\gamma^\nu - \gamma^\nu\gamma^\mu)\xi$) qui signifie que le point matériel chargé possède un spin, indépendant de sa charge.

Par contre, les η_ρ n'étant pas des constantes, on ne peut plus, comme dans [I] passer aux équations du second ordre et intégrer le système.

Pour situer la difficulté, le degré de complication de la solution, imaginons que nous puissions faire un changement de variable $\tau = f(s)$ en passant de s à τ de telle façon que l'on ait :

$$d\tau = \frac{\pm c\,ds}{\sqrt{[\Omega_1(s)]^2 + [\Omega_2(s)]^2}} = \frac{ds}{e}. \quad (7)$$

En remplaçant s en fonction de τ et en posant $e\eta_\rho = \lambda_\rho$ le système (4) devient :

$$\frac{d\xi}{d\tau} = -\lambda_\rho\gamma^\rho\xi \qquad \frac{d\xi^+}{d\tau} = +\lambda_\rho\xi^+\gamma^\rho$$
$$\frac{dx^\rho}{d\tau} = \xi^+\gamma^\rho\xi \qquad \frac{d\lambda_\rho}{d\tau} = 0 \quad (8)$$

lequel est identique à (9) et (10) de [I] et peut être intégré complètement en τ ; reste ensuite naturellement le passage de τ à s temps propre.

5. — **Cas particulier.** — Aucune restriction n'a été imposée jusqu'à présent en ce qui concerne la généralité requise par le groupe de transformation choisi. L'exemple des équations de Maxwell suggère cependant une possibilité simplificatrice.

En effet, si l'on devait écrire ces dernières équations dans toute leur généralité compatible avec le groupe de Lorentz, on serait obligé d'y ajouter au moins un terme, celui qui représenterait la charge magnétique de l'électron. Or, l'expérience montre que cette charge n'existe pas en réalité et qu'on doit en conséquence remplacer le terme correspondant par zéro.

Un cas particulier intéressant apparaîtrait si des circonstances analogues se présentaient en mécanique spinorielle. Si par exemple, $\Omega_2 = 0$, on aurait, par (2) :

$$e = \pm\frac{\Omega_1}{c} = \text{const.}$$

(la charge du point serait une constante) et le problème, complètement résoluble, se réduirait à celui de [I]. C'est cette solution (charge proportionnelle à Ω_1) que nous avons adopté pour la quantification [1].

6. — **Interactions.** — Tout ce qui a été dit dans [I] concernant l'interaction reste valable dans le cas d'un point chargé. L'hypothèse très générale et qui comprend les cas classiques

$$L_{\text{int}} = \xi^+ O\xi \qquad O = \text{matrice } 4\times 4 \text{ quelconque} \quad (9)$$

peut être adoptée. Si la charge est constante, on peut prendre $O = eA_\rho\gamma^\rho$ (A_ρ = potentiel du champ extérieur) et on retombe sur les équations classique (I, § 16).

De toute façon, *même avec un e variable*, le résultat Ω_1 = constante, subsiste.

Manuscrit reçu le 18 octobre 1955.

[1] *C. R. Acad. Sc.*, 1954, **238**, p. 774.

SUR UN NOUVEAU PRINCIPE D'ÉQUIVALENCE SUGGÉRÉ PAR LES MÉCANIQUES SPINORIELLES

Par A. PROCA,
Institut Henri-Poincaré, Paris.

Sommaire. — On constate que deux grandeurs attachées au corpuscule se transforment l'une dans l'autre au cours du mouvement, leur somme restant constante. L'une d'entre elles dépend de la charge, l'autre de la « longueur » du spin. En général, la charge varie au cours de l'évolution, mais au détriment du spin, suivant une loi déterminée. On établit ainsi une liaison spin-charge qu'on suppose subsister également dans le cas d'une variation de la charge par sauts quantiques, lorsque les états quantiques sont des états à charge constante.

1. — **Théorèmes de conservation.** — Les mécaniques spinorielles sont caractérisées par le fait que les variables qui interviennent dans la description d'un corpuscule sont des spineurs au lieu d'être des tenseurs comme en mécanique relativiste. Des considérations d'invariance et de simplicité jointes à cette hypothèse initiale, permettent de développer une mécanique dans laquelle l'arbitraire des hypothèses a été réduit au minimum et dont la forme s'impose presque lorsqu'on a adopté ce point de départ [1].

On retrouve dans cette mécanique les théorèmes essentiels de conservation de l'énergie et de la quantité de mouvement, ainsi que de la conservation du moment de la quantité de mouvement, compte tenu du spin [2]. En dehors de ces théorèmes, la mécanique spinorielle en introduit un autre, distinct des précédents et défini au moyen de l'intégrale première

$$\Omega_1 = \text{const.}$$

conservation qui a lieu dans de très larges conditions d'interaction avec un champ extérieur.

L'existence de ce théorème découle de l'emploi des spineurs et de la forme du lagrangien. Son interprétation est immédiate. La charge étant e, on a (voir l'article précédent) :

$$e^2 c^2 = \Omega_1^2 + \Omega_2^2$$

On voit donc que le théorème en question intéresse au fond la charge et qu'il ne constitue donc pas quelque chose d'essentiellement nouveau. La mécanique spinorielle fait simplement apparaître en même temps que les autres cette conservation de la charge, qui ne doit plus être admise comme une hypothèse à part. C'est sur les circonstances de cette conservation que nous voulons attirer l'attention.

2. — **Équivalence.** — Considérons le cas général d'une charge variable. En rapprochant

$$e^2 c^2 = \Omega_1^2 + \Omega_2^2$$

de la formule qui donne la « longueur » du spin, c'est-à-dire l'invariant quadratique

$$\frac{1}{2} m_{\mu\nu} m^{\mu\nu} = \Omega_1^2 - \Omega_2^2$$

on peut écrire

$$\boxed{e^2 c^2 + \frac{1}{2} m_{\mu\nu} m^{\mu\nu} = 2\,\Omega_1^2 = \text{constante}}$$

relation valable même dans des cas très étendus d'interaction.

Au cours du mouvement, les grandeurs mesurées par e^2c^2 d'un côté et par $\frac{1}{2} m_{\mu\nu}\ m^{\mu\nu}$ de l'autre varient en sens contraires et leurs variations se compensent mutuellement pour donner une somme constante. Mais ces grandeurs physiques, nécessairement de même nature, peuvent s'exprimer la première en fonction de la charge, la seconde en fonction du spin. Pour faire image, nous pouvons dire que les deux variations sont liées, c'est-à-dire que *toute augmentation ou diminution de la charge entraîne une variation correspondante de la « longueur » du spin.* Il y a donc une sorte de transformation de passage de la charge au spin au cours du mouvement [3].

[1] Voir l'article précédent, page 81 et aussi *J. Physique Rad.*, 1954, **15**, p. 65.

[2] Pour éviter toute confusion, rappelons que nous avons défini le « spin » comme le tenseur antisymétrique du second rang qu'il faut ajouter à $X\mu\lambda\nu - X\nu\lambda\mu$ pour obtenir une constante, en l'absence de tout champ extérieur.

[3] Cette façon de parler ne saurait induire en erreur. Nous sommes dans un cas analogue à celui d'un pendule classique dans lequel l'énergie cinétique $mv^2/2$ se transforme en énergie potentielle mgh et vice versa. Il n'y a aucun inconvénient à dire qu'il y a échange entre une vitesse et une différence de niveau, pourvu qu'on ne perde pas de vue qu'il faut passer par les énergies correspondantes pour calculer Δv et Δh.

3. — **Équivalent.** — En une théorie du continu, on calculerait dans ce cas un coefficient de transformation, en établissant ce qu'on pourrait appeler l'« équivalent électrique du spin ». Ici la situation est légèrement différente puisqu'en réalité la charge et le spin sont quantifiés et leurs valeurs minima connues.

Si dans la transformation spin-charge on pouvait supposer qu'à un quantum de charge e correspond nécessairement une variation d'un quantum h, le processus serait défini et l'on pourrait écrire directement la relation cherchée. Mais rien n'est moins sûr et il peut se faire qu'à une variation de e corresponde un multiple entier de h ou une fonction d'un tel multiple ; nous manquons totalement d'éléments de réponse.

Quoi qu'il en soit on peut se demander à ce sujet jusqu'à quel point la relation qui définit la *constante de structure fine* $\alpha \hbar c = e^2$ *n'exprime pas en même temps*, en quelque sorte, *le taux de la transformation spin-charge* ; seule une quantification correcte de la théorie serait susceptible de jeter quelque lumière là-dessus.

4. — **Mécanismes.** — Il a été amplement établi autrefois que l'électricité n'est pas réductible à la mécanique, c'est-à-dire qu'on ne peut pas donner pour les phénomènes électriques un modèle qui les reproduise et qui suive exclusivement les lois de l'ancienne mécanique classique.

A première vue le lien établi dans ce qui précède entre la charge et le spin semble en contradiction avec ce résultat. En réalité il n'en est rien, en raison de la définition même du spin, lequel n'est pas au fond une grandeur « mécanique » dans l'ancien sens du terme, c'est-à-dire telle qu'on puisse en donner un modèle de mécanique classique. Par définition, le spin est un moment cinétique supplémentaire, dont l'existence ne s'accompagne pas de celle d'une énergie supplémentaire. On peut doter un corpuscule d'un tel moment en imaginant par exemple que sa masse tourne sur elle-même. Le modèle ainsi conçu ne convient cependant pas pour représenter le spin, parce qu'une masse en rotation introduit aussi, automatiquement, une énergie de rotation supplémentaire. Pour obtenir un modèle donnant correctement le spin, il faudrait faire intervenir des masses négatives, mais alors ce modèle ne serait plus « mécanique » au sens ci-dessus. Au surplus il est inutile d'insister, ces discussions ayant été dépassées aujourd'hui.

5. — **Conclusions.** — Ainsi, la mécanique spinorielle suggère une transformation possible spin-charge et, par voie de conséquence, la possibilité de création éventuelle de charges électriques autrement que par paires corpuscule-anticorpuscule. Cela fournit un moyen qualitatif de vérifier l'écart des principes de cette mécanique d'avec la réalité.

Les conclusions ci-dessus dépendent évidemment des hypothèses qui sont à la base de la théorie et changent avec celles-ci. La première hypothèse (emploi des spineurs) n'est pas en question. Si la deuxième

$$e \frac{\mathrm{d}x^\rho}{\mathrm{d}s} = \xi^+ \gamma^\rho \xi, \qquad e = \text{charge}$$

ne correspondait pas à la réalité il faudrait modifier les conclusions et parler simplement d'équivalence et de conservation pour les carrés des longueurs du « spin » et du vecteur $\xi^+ \gamma^\rho \xi$, quelle que soit d'ailleurs l'interprétation physique qu'on en donnerait.

Manuscrit reçu le 18 octobre 1955.

LE DOMAINE DES TEMPÉRATURES OU « RÈGNENT » LES SPINS

Par N. KURTI (1),
Clarendon Laboratory, Oxford.

Sommaire. — Après une discussion de différentes définitions de la température absolue on attire l'attention sur l'intérêt particulier des systèmes isolés de spins électroniques et nucléaires. On décrit ensuite la méthode magnétique de refroidissement et l'on discute quelques-uns des résultats obtenus. La conférence se termine par une revue des travaux sur l'orientation des spins nucléaires.

Le titre de mon discours rappelle plutôt l'en-tête d'un journal à sensation que le titre d'un exposé sérieux. Tout de même, je l'ai choisi, parce qu'il exprime mon sujet sans ambiguïté. Si j'avais donné comme titre « Le domaine des températures au-dessous de 1° absolu » on aurait pu penser que c'était le degré de refroidissement qui comptait et même que cette température de 1°, ce chiffre « un » était significatif du point de vue physique. Un titre comme « L'approche au zéro absolu » aurait été aussi peu satisfaisant. Selon le troisième principe de la thermodynamique, il est impossible d'atteindre le zéro absolu, et il me semblait imprudent de parler de l'approche à quelque chose que l'on ne saurait jamais atteindre.

Le titre que j'ai choisi indique que les températures dont je parlerai diffèrent des températures plus élevées, non seulement en degrés mais, ce qui est plus important, en caractère.

Il convient de préciser ce que c'est que la température. Je me rappelle une anecdote, qu'on se racontait au temps où je faisais ma licence à la Sorbonne. Il paraît qu'un jour, dans l'examen oral en physique générale, le Pr Amédée Guillet demanda à un candidat de lui définir la température. Le candidat répondit que la température était une mesure de l'énergie cinétique des molécules, une réponse qui ne satisfaisait pas M. Guillet. Le candidat après avoir réfléchi, dit alors que la température était une quantité physique qui permettait de préciser le rendement idéal d'un moteur thermique. Non, fit M. Guillet. Finalement le candidat décida de tenter une approche mathématique et répondit que la température était le réciproque du facteur intégrant de la quantité de chaleur. Une nouvelle secousse de tête de M. Guillet, un silence pénible et enfin la réponse correcte prononcée par M. Guillet : « Monsieur, la température n'est qu'une sensation. »

Cette anecdote est une bonne illustration des difficultés que l'on rencontre quand des mots d'usage quotidien et se rapportant à des sensations humaines subjectives servent à décrire des concepts physiques. La définition vulgaire, non scientifique, préférée par M. Guillet, est sans ambiguïté, tandis que les définitions proposées par le candidat montrent qu'il est difficile de donner une définition unique de cette notion de température, une définition qui satisfasse à la fois le physicien, le mathématicien ou l'ingénieur. On peut dire qu'il existe autant de définitions de la température qu'il y a d'énoncés du second principe de la thermodynamique. Ces diverses définitions sont équivalentes, l'une peut être déduite à partir de l'autre, mais selon le phénomène que l'on étudie une définition est plus convenable que l'autre. Pour les problèmes de très basses températures, en particulier pour ceux dont je m'occuperai dans cet exposé, c'est la définition statistique qui convient le mieux. Elle est basée sur la formule de Boltzmann selon laquelle la probabilité de trouver un membre d'un ensemble de particules identiques dans un état (non-dégé-

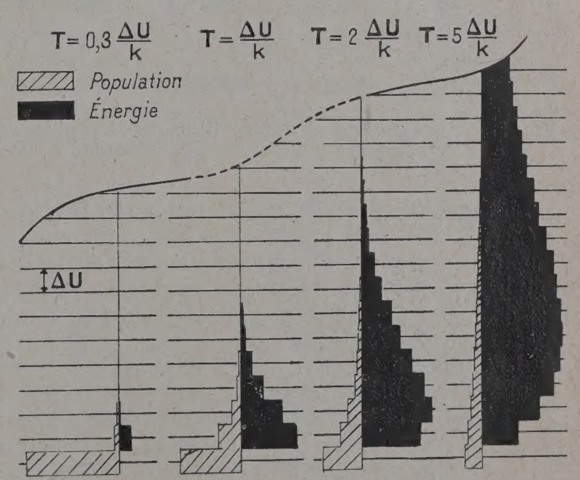


Fig. 1. — Le changement de la répartition parmi les niveaux avec la température pour un spectre d'énergie s'étendant à l'infini.

néré) d'énergie ε est proportionnel à $e^{-\beta\varepsilon}$. On définit alors la température par $T = \frac{1}{k\beta}$ et on trouve

(1) Conférence prononcée devant la Société française de Physique à l'occasion de la remise à M. Kurti du Prix Holweck, le 26 mai 1955.

que cette température est la même que la température absolue dans l'échelle Kelvin k étant la constante universelle de Boltzmann.

La figure 1 montre d'une manière qualitative la relation entre les trois grandeurs thermodynamiques fondamentales, à savoir la température, l'énergie et l'entropie d'un système statistique, possédant des niveaux d'énergie équidistants et s'étendant à l'infini. Les populations des différents niveaux sont indiquées par les aires hachurées et on voit comment la répartition parmi les niveaux change avec la température. Quand la température est basse la plupart des particules se trouvent au niveau fondamental ; plus la température est haute, plus la distribution s'étale, plus le système devient désordonné. Autrement dit, l'entropie croît avec la température. Les aires noires indiquent l'énergie des particules occupant les différents niveaux ; l'aire totale représente donc l'énergie totale du système. On voit que l'énergie totale augmente avec la température et qu'elle devient infinie quand la température devient infinie. Dans ce cas donc la définition de la température au moyen de l'énergie est justifiée.

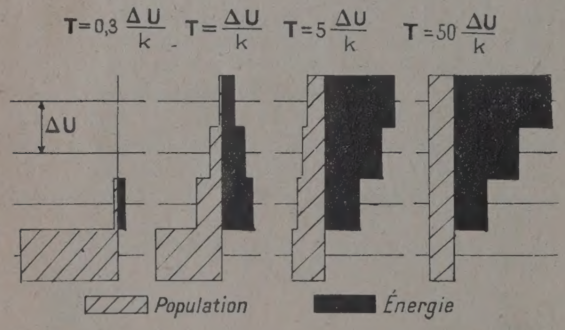


Fig. 2. — Le changement de répartition parmi les niveaux avec la température pour un spectre d'énergie borné.

La figure 2 indique ce qui se passe si les niveaux d'énergie ont une limite supérieure. Ici encore quand la température augmente le désordre moléculaire, c'est-à-dire l'entropie, augmente et il en est de même pour l'énergie. Mais ni l'entropie, et, ce qui est plus important, ni l'énergie ne peuvent croître indéfiniment. A la température infinie on a une distribution uniforme parmi les niveaux énergétiques et le système possède une énergie maxima d'une valeur finie. Dans ce cas donc on ne peut plus dire que la température est proportionnelle à l'énergie interne. D'autre part notre définition basée sur la répartition ou le désordre moléculaire, au moyen de la formule de Boltzmann, est toujours valable.

Or il existe des systèmes pour lesquels le spectre d'énergie est borné, à savoir les systèmes de particules possédant un moment angulaire. Dans ce cas les différents niveaux correspondent aux orientations différentes de ce moment angulaire (ou du moment magnétique) par rapport à une direction de quantification telle qu'un champ magnétique. Mais on se demande s'il est possible de trouver des systèmes d'atomes ou molécules dont les propriétés thermodynamiques ou statistiques soient entièrement déterminées par les orientations de ces moments. Cela semble problématique à première vue. Considérons par exemple une substance paramagnétique dans laquelle les moments élémentaires sont les spins électroniques ou nucléaires de certains ions. Les propriétés d'une telle substance sont déterminées non seulement par la distribution des spins parmi les différents niveaux mais aussi par les vibrations des atomes dans le réseau cristallin, par les rotations de certains groupements moléculaires, etc. Le spectre d'énergie du système partiel des spins est borné, mais le spectre du système entier s'étend à l'infini.

Il existe cependant deux cas importants de systèmes de spins pratiquement isolés. Le premier cas est celui où le couplage entre les spins et le réseau est tellement faible que, pendant la durée des mesures, il n'y a pas d'échange d'énergie appréciable entre les deux systèmes.

L'autre cas, plus important pour notre discussion, est réalisé si la température est suffisamment basse pour que l'influence des vibrations du réseau devienne négligeable. On pourrait dire que le réseau se trouve au zéro absolu, il ne possède ni entropie ni chaleur spécifique et ce n'est que les spins qui comptent.

Un système de spins adiabatiquement isolés, mais en équilibre thermique interne, est un système intéressant. On peut élever sa température à une valeur infinie en lui fournissant une quantité d'énergie finie. D'autre part, comme nous le verrons tout à l'heure, on peut refroidir un système de spins à des températures tellement basses que l'ordre directionnel des spins soit presque parfait, l'entropie d'orientation est alors négligeable. On a donc ici un moyen d'étudier un système isolé pratiquement à travers la gamme entière des températures, de zéro à l'infini.

On peut même aller plus loin. J'indique, en passant, qu'on peut fournir à un système de spins une énergie en excès de ce qu'il est nécessaire pour élever la température à l'infini, c'est-à-dire qu'on peut produire des températures plus qu'infinies. Dans une manipulation très astucieuse, Purcell, Pound et Ramsey [1] à Harvard produisirent un système de spins nucléaires, dans lequel les niveaux énergétiques hauts avaient une population plus grande que les niveaux énergétiques bas. On pourrait dire que d'une manière formelle ce sont des températures absolues négatives mais il ne faut pas oublier que ces températures négatives ou plus qu'infinies sont produites non par refroidissement

au-dessous du zéro absolu, mais par réchauffement au-dessus de la température infinie. La transition entre les températures positives et négatives se fait en passant par l'infini, et non par zéro (²).

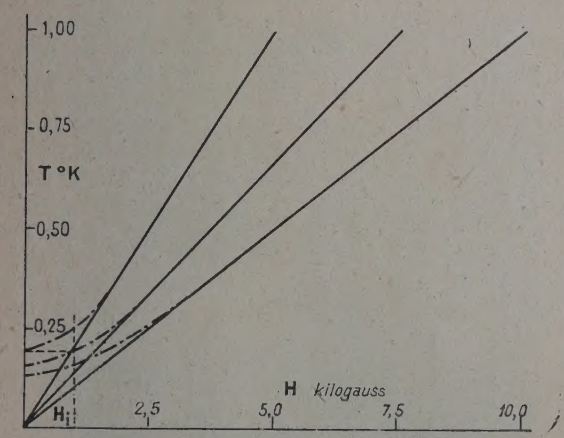


Fig. 3. — Lignes isentropiques pour un système de spins.

Mais revenons aux températures habituelles, températures basses, mais, du moins, positives, et voyons comment des systèmes isolés de spins peuvent être réalisés. Comme je l'avais indiqué, aux températures que l'on atteint au moyen de l'hélium liquide, l'entropie due aux vibrations du réseau est négligeable. D'autre part, dans beaucoup de sels paramagnétiques, les spins électroniques sont, en l'absence d'un champ magnétique externe, complètement désordonnés du point de vue de leurs orientations. Mais, par application isotherme d'un champ magnétique, extérieur il est possible de les orienter, c'est-à-dire de réduire leur entropie. C'est précisément la combinaison de ces deux faits, entropie nulle du réseau et entropie appréciable des spins électroniques, qui rend la méthode magnétique de refroidissement possible.

Le principe de cette méthode proposée indépendamment par Giauque [2*a*] et par Debye [2*b*] est facile à comprendre au moyen de raisonnements statistiques. Dans un champ extérieur H les différences entre les niveaux énergétiques correspondant aux différentes orientations des spins électroniques par rapport à un champ extérieur sont sensiblement égales à $g\mu H$ (ou μ est le magnéton de Bohr, et g le facteur de Landé), c'est-à-dire que la répartition parmi les différents niveaux et, par conséquence, l'entropie n'est qu'une fonction de $g\mu H/kT$. Voyons maintenant ce qui se passe si, partant d'une température initiale T_i et un champ initial H_i on réduit le champ isentropiquement. Comme l'entropie reste constante, il faut que la quantité $\frac{H}{T}$ reste constante et on a la relation simple $T = H\frac{T_i}{H_i}$. C'est-à-dire que, pendant une réduction isentropique du champ magnétique la température s'abaisse proportionnellement au champ extérieur. La figure 3 montre l'abaissement de température que l'on obtient en partant de $T_i = 1$°K et de valeurs différentes de H_i. Selon cette figure la réduction du champ extérieur à zéro devrait conduire au zéro absolu ce qui est impossible. Mais on voit aisément l'erreur dans ce raisonnement. Il est vrai qu'on peut réduire le champ *extérieur* à zéro, mais, à cause des interactions des moments élémentaires entre eux-mêmes et avec les autres constituants du réseau il existe, même en l'absence d'un champ extérieur, un champ intérieur ou moléculaire. On ne peut donc pas réduire le champ *effectif* à zéro mais seulement à une certaine valeur H_m donnée par le champ moléculaire. Par conséquent, au lieu d'arriver au zéro absolu par désaimantation totale, on arrive à une certaine température finale T_f qui dépend de la température initiale, du champ magnétique initial et de la valeur du champ moléculaire, et qui est donnée par la formule approximative

$$T_f = H_m\frac{T_i}{H_i}. \qquad (1)$$

Le contenu physique de cette formule peut s'exprimer comme suit. Par désaimantation adiabatique on arrive à une température à laquelle le champ moléculaire produit le même degré d'ordre du système des spins que l'ordre produit par le champ magnétique externe à la température initiale.

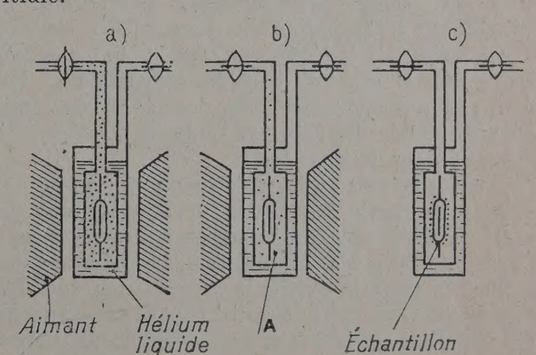


Fig. 4. — Schéma expérimental de la méthode magnétique de refroidissement.

La figure 4 montre schématiquement le processus expérimental. La substance paramagnétique est suspendue dans une enceinte A qui est entourée

(²) Il convient de préciser que la condition nécessaire pour les températures « négatives » n'est pas que le nombre des niveaux d'énergie soit fini, mais que le spectre soit borné. Par exemple, un système classique d'aimants élémentaires possédant un spectre d'énergie continu mais borné devrait être capable, en principe, de prendre une température négative.

d'hélium liquide bouillant à environ 1°K. La chaleur dégagée pendant l'aimantation est transmise à l'hélium liquide par l'hélium gazeux dans A. Quand le dégagement de la chaleur d'aimantation est fini on isole thermiquement l'échantillon en faisant le vide puis on enlève le champ magnétique.

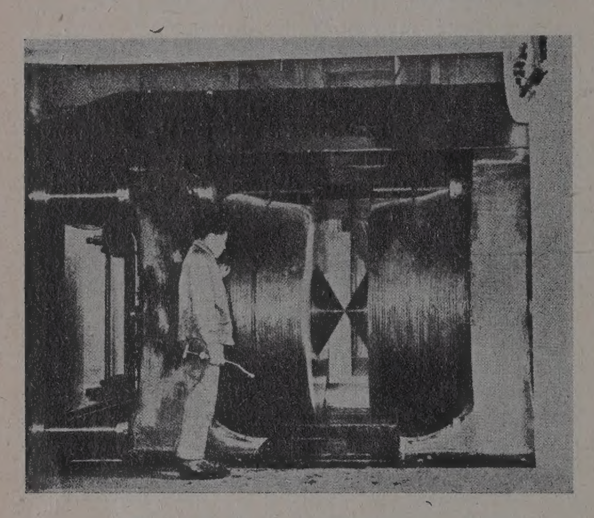


Fig. 5. — Le grand électro-aimant du Laboratoire Aimé Cotton, Bellevue.

La substance se refroidit et on peut en déterminer la température en mesurant la susceptibilité magnétique. Sans donner de détails sur cette question, je veux seulement remarquer que l'on connaît maintenant dans l'échelle absolue ou thermodynamique les températures aussi basses que 0,003°K. La première détermination de la température absolue dans cette région, une détermination basée entièrement sur l'application du principe de Carnot à des cycles magnétiques a été faite en 1937 dans une des séries d'expériences entreprises par M. Simon, M. Lainé et moi-même [3] à Bellevue.

La formule 1 indique que plus le champ magnétique initial est fort plus la température finale est basse pour une substance donnée et une température initiale donnée. On tâche donc d'avoir les champs magnétiques forts.

Il est à peine nécessaire de mentionner dans cet exposé les deux méthodes principales qui permettent de produire des champs magnétiques de l'ordre de 50 à 100 kilo-œrsted dans des volumes suffisants pour la méthode magnétique de refroidissement : ces méthodes ont toutes deux leur origine en France. L'une se sert d'un circuit magnétique en fer de grosse section droite, les lignes de forces étant concentrées par des pièces polaires coniques. L'exemple classique est le grand électro-aimant de Bellevue réalisé par Cotton. Il est vrai que depuis la mise en œuvre de l'électro-aimant de Bellevue, plusieurs grands électro-aimants ont été construits dans divers laboratoires, quelques-uns plus puissants, d'autres plus efficaces, mais je suis convaincu que l'aimant de Bellevue reste l'aimant le plus adaptable. Il est presque impossible de concevoir une expérience qui ne pourrait pas être montée dans son entrefer au Laboratoire Aimé Cotton.

L'autre méthode, qui se sert des bobines sans fer à haute puissance, fut, elle aussi, réalisée pour la première fois en France. C'étaient Deslandres et Perot [4] qui, en 1914, produisirent un champ de 50 kiloœrsted avec une puissance électrique de 400 kW. Cette méthode a été perfectionnée grâce aux travaux de Bitter [2] au M. I. T., d'Ashmead [6] à Cambridge, de Tsaï [7] et de Gaume [8] à Bellevue et de Daniels [9] à Oxford, et est devenue assez répandue. Les différences essentielles entre ces deux méthodes sont démontrées dans les figures 5 et 6 qui permettent de comparer les

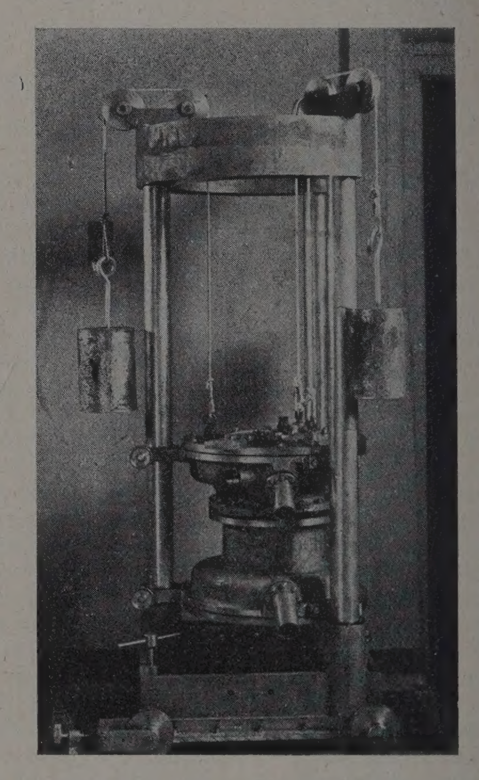


Fig. 6. — Bobine sans fer à haute puissance au Clarendon Laboratory, Oxford.

dimensions physiques de l'électro-aimant de Bellevue, un appareil massif, pesant environ 100 tonnes, avec une des bobines sans fer produisant 50 kiloœrsted dont nous nous servons au Clarendon Laboratory. Cette bobine pèse environ 250 kilos, on peut la faire monter et descendre aisément et au lieu d'apporter l'appareil cryogénique à l'aimant, c'est la bobine qui est mobile. Du point de vue mobilité

et souplesse la bobine sans fer est donc préférable, mais elle exige une puissance électrique très grande. Tandis que l'aimant de Bellevue est alimenté par un générateur de 100 kW, à Oxford nous nous servons d'un générateur de 2 000 kW, et, comme le

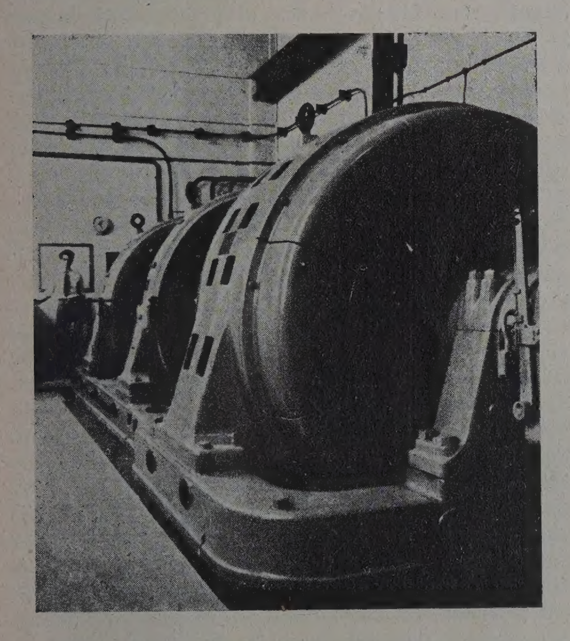


Fig. 7. — Dynamo génératrice de 2 000 kW du Clarendon Laboratory, Oxford.

montre la figure 7 si l'on considère le poids total de l'installation, c'est-à-dire l'encombrement total, il n'y a pas grande différence entre les deux méthodes. Ce sont donc les conditions locales dans les laboratoires qui déterminent laquelle est la plus avantageuse.

En somme, il est possible d'obtenir des champs de l'ordre de 30 à 50 kiloœrsted, et même plus. Ces champs, appliqués à 1°K permettent de réduire l'entropie des spins à environ un pour cent de sa valeur maxima de $R \log (2S + 1)$ où S est le nombre quantique des spins. Par désaimantation adiabatique on arrive à une température, qui, selon notre définition, est très basse, puisque les spins y sont dans un état presque parfaitement ordonné.

Si l'on réchauffe maintenant l'échantillon à partir de la température la plus basse jusqu'à la température initiale on parcourt, en pratique, toute la gamme de températures de zéro à infini et l'on peut étudier le comportement du système des spins et les mécanismes qui sont responsables de l'établissement de l'état ordonné des spins aux basses températures.

La figure 8 montre l'allure des courbes d'entropie dans un champ extérieur nul de quelques sels paramagnétiques. On a, à haute température, l'entropie maxima correspondant au désordre complet des moments élémentaires. Dans tous ces cas la température de 1° K est donc sensiblement équivalente à la température infinie. On voit que dans le cas de l'alun de fer et de l'alun de chrome, l'entropie s'abaisse tout d'abord d'une manière graduelle avec la température : le mécanisme qui provoque cette transition dans un état plus ordonné est l'interaction du champ électrique du réseau avec les spins par l'intermédiaire des orbites électroniques. Cette interaction est, d'ailleurs, capable, comme on le voit, de réduire l'entropie a une valeur d'environ $R \log 2$, entropie correspondant à la dégénérescence double du niveau fondamental qui, à son tour, est enlevée par interaction directe, soit dipolaire, soit échange, entre les spins. Cette interaction est d'un caractère coopératif, et se manifeste par une chute prononcée de l'entropie dans un intervalle de température étroit.

A cette température la substance cesse d'être un paramagnétique normal ; son comportement devient plus compliqué, on a l'apparition de rémanence magnétique, d'hystérésis, etc. Ces phénomènes, observés pour la première fois par M. Simon, M. Lainé et moi-même [10], dans nos expériences à Bellevue avaient été retrouvées et confirmés ultérieurement dans toutes les substances refroidies par désaimantation adiabatique. Il semble donc que c'est un caractère général ; de plus, on trouve que dans la grande majorité des cas la température de cette anomalie est approximativement égale au

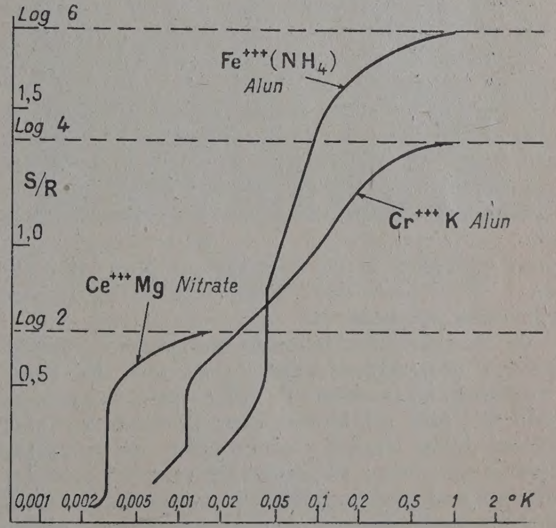


Fig. 8. — Courbes d'entropie dans un champ extérieur nul de quelques sels paramagnétiques.

point de Curie ou point de Néel que l'on calculerait pour un champ moléculaire d'origine purement magnétique. On est donc ici en position d'étudier à l'état presque pur les effets produits par l'inter-

action dipolaire magnétique. Les résultats sont assez complexes. Sans entrer dans les détails notons que dans quelques cas les phénomènes peuvent être expliqués par l'hypothèse d'antiferromagnétisme. Mais je crois qu'à ces températures la distinction entre ferromagnétisme et antiferromagnétisme devient vague pour la raison suivante. Dans le ferromagnétisme habituel ce sont les forces d'échange, forces essentiellement à distance courte qui sont responsables de l'aimantation spontanée, tandis que les forces dipolaires à distance longue n'ont qu'une influence sur les propriétés macroscopiques, telle que l'hystérésis, etc. Par contre, dans les phénomènes coopératifs aux très basses températures les forces dipolaires jouent le rôle principal et il ne serait donc pas surprenant si les distinctions nettes entre propriétés microscopiques et macroscopiques et, même, entre ferromagnétisme et antiferromagnétisme disparaissaient. Quoi qu'il en soit, il me semble que cette question d'interaction dipolaire est un des problèmes les plus intéressants que la méthode magnétique permette d'étudier.

En résumé, l'étude magnétique et thermodynamique des sels paramagnétiques refroidis par désaimantation adiabatique nous donne une idée des divers mécanismes qui réduisent l'entropie des systèmes de spins à zéro, et nous permet même d'établir le schéma des niveaux énergétiques des spins. On pourrait se demander si cette méthode n'est pas rendue démodée par la spectroscopie en ondes centimétriques qui permet de déterminer avec grande précision et en grand détail les niveaux d'énergie des ions paramagnétiques individuels. Cependant, l'analyse du spectre est fréquemment rendue difficile par la largeur des raies due aux interactions, et l'on trouve qu'en pratique les effets intégraux que l'on observe dans les mesures thermiques et magnétiques donnent souvent des résultats plus précis et plus utiles que les effets différentiels de spectroscopie. Il me semble que c'est par la combinaison de ces deux méthodes que nous arriverons à une appréciation plus complète de ce qui se passe dans le domaine où règnent les spins électroniques.

Je veux consacrer le temps qui me reste à la discussion de quelques expériences avec des spins nucléaires. Un système de spins nucléaires est, en principe, très semblable à un système de spins électroniques, mais il y a une différence quantitative importante : les moments magnétiques des noyaux sont environ 2 000 fois plus petits que ceux des électrons. Ceci a pour conséquence que les interactions entre les spins nucléaires sont beaucoup plus petites que celles entre les spins électroniques, de sorte que le champ moléculaire H_m pour une substance douée d'un paramagnétisme nucléaire est beaucoup plus faible que pour un paramagnétique électronique. On devrait donc s'attendre à ce que, par désaimantation adiabatique des spins nucléaires orientés, on arrive à des températures beaucoup plus basses qu'il n'est possible par désaimantation « électronique ». Mais la méthode de désaimantation « nucléaire » proposée par M. Gorter [11] d'une part et par M. Simon et moi-même [12] de l'autre, est rendue difficile par le fait qu'à cause de la petitesse des moments magnétiques il est beaucoup plus difficile d'orienter les spins nucléaires que les spins électroniques. Il faudrait un champ de 100 kiloœrsted à 0,01°K pour produire la même diminution d'entropie des spins nucléaires qu'un champ de 10 kiloœrsted à 1°K produit pour les spins électroniques. Donc l'application cryogénique des noyaux orientés présente des difficultés assez considérables et l'on n'est pas encore arrivé à pénétrer dans le domaine où les spins nucléaires règnent *seuls*.

Mais, il existe un « condominium » où les spins électroniques et nucléaires règnent ensemble et ce condominium est très important pour quelques expériences de physiques nucléaire, telles que l'étude de la distribution angulaire de l'intensité des rayons γ émis par des noyaux radioactifs orientés. Pour un noyau isolé cette émission est anisotrope (pourvu que le spin nucléaire $I \geq 1$) mais comme dans les conditions normales les spins nucléaires sont orientés au hasard en toutes directions, le rayonnement total émis par un échantillon est isotrope. Si, cependant, on arrivait à orienter les noyaux parallèlement les uns aux autres, la

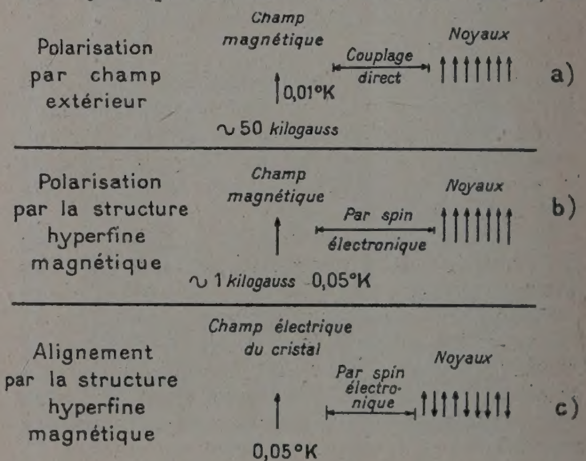


FIG. 9. — Les méthodes principales d'orientation nucléaire.

distribution angulaire de l'intensité émise par l'échantillon serait la même que celle émise par un noyau isolé, et l'étude de cette répartition pourrait donner des renseignements utiles sur la transformation radioactive.

La question se pose : Comment orienter les noyaux ? La méthode basée sur l'application directe d'un champ extérieur exige, comme je viens de l'indiquer, des conditions difficiles à réa-

liser. Dans la figure 9 cette méthode est indiquée, schématiquement en (a). Mais, on sait que dans les composés paramagnétiques les noyaux sont soumis à des champs magnétiques locaux de plusieurs centaines de kilocœrsted, champs produits par les spins électroniques. Ce phénomène est mis en évidence par la structure hyperfine. Donc, comme l'avaient remarqué M. Gorter [13] à Leyde et M. Rose [14] à Oakridge, tout ce qu'il faut c'est de refroidir une telle substance par la méthode magnétique à quelques centièmes de degré, puis la soumettre à un champ d'un à deux mille oersted qui suffira pour aimanter les spins électroniques, c'est-à-dire, pour orienter les champs locaux intenses. Or, à la température de quelques centièmes de degré, il y aura une forte prépondérance des spins nucléaires orientés parallèlement aux champs locaux de quelques centaines de kilocœrsted et une polarisation des noyaux en résulte (*fig.* 9*b*).

Une variante de cette méthode due à Bleaney [15] à Oxford se repose sur le fait que dans beaucoup de cristaux paramagnétiques les spins électroniques sont orientés par rapport aux axes cristallins par l'intermédiaire des orbites électroniques. Par suite, les champs locaux sont eux-mêmes liés aux axes cristallins et si la température est suffisamment basse, les spins nucléaires le sont aussi (*fig.* 9*c*).

Remarquons cependant que dans le troisième cas, les spins électroniques sont orientés par rapport à un axe cristallin en direction seulement mais pas en sens et on obtient des noyaux alignés. Pour les expériences sur l'émission des rayons γ il n'y a pas de différence entre un système de noyaux polarisés et de noyaux alignés puisque l'intensité est symétrique par rapport à l'équateur nucléaire.

C'est principalement par la troisième méthode renforcée dans quelques cas par la deuxième que les expériences sur l'orientation nucléaire ont été faites au Clarendon Laboratory (³).

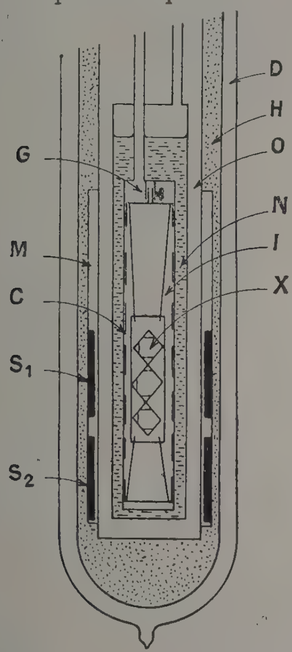


FIG. 10. — Section de l'appareil. D, vase Dewar en Pyrex ; H, hydrogène liquide ; O, enceinte de vide extérieure ; N, hélium liquide ; I, enceinte de vide intérieure ; X, cristal de sel de Tutton, porté par un support C mis en place par une vis de rappel G. M, inductance mutuelle à deux bobines secondaires S_1 et S_2.

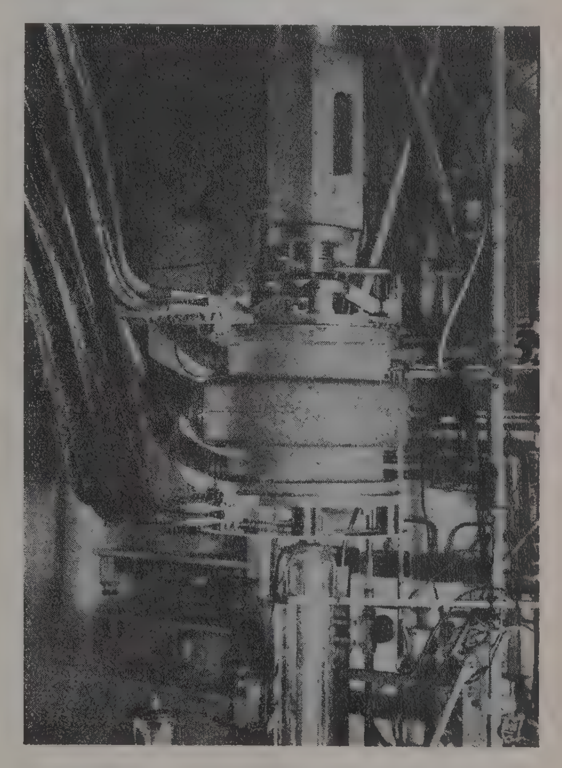


FIG. 11. — L'appareil pour des expériences d'orientation nucléaire pendant l'aimantation.

Les figures suivantes montrent les dispositifs expérimentaux dont nous nous servons à Oxford. La figure 10 indique le dessin du cryostate de désaimantation. On y voit les cristaux paramagnétiques contenant les atomes radioactifs dont on veut orienter les noyaux. Le système d'inductances mutuelles autour du cryostat permet de mesurer la susceptibilité de l'échantillon et par suite d'en déterminer la température. La figure 11 montre

(³) Voici une liste de ceux qui participèrent à quelques-unes ou à toutes les phases des expériences sur l'orientation nucléaire à Oxford depuis son début, en septembre 1951, jusqu'à présent. Basses températures : E. Ambler, B. Bleaney, J. M. Daniels, C. E. Johnson, N. Kurti, F. N. H. Robinson, F. E. Simon. Physique Nucléaire : G. R. Bishop, H. Durand, G. Goldschmidt, M. A. Grace, H. Halban, H. R. Lemmer, J. P. Perez.

l'appareil pendant l'aimantation par une bobine à haute puissance. Après désaimantation on abaisse la bobine et on place des compteurs à scintillation autour de l'échantillon (*fig.* 12) Dans ce cas-ci on a deux compteurs qui permettent de déterminer l'intensité des rayons γ émis parallèlement et perpendiculairement à l'axe d'orientation.

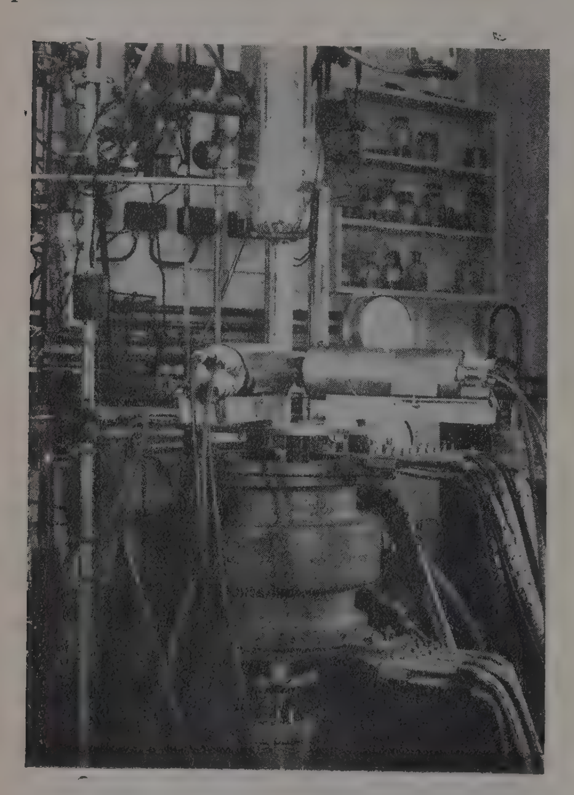


Fig. 12. — L'appareil pendant la mesure de l'anisotropie du rayonnement γ par deux compteurs à scintillation.

Les résultats obtenus dans un cas typique [16], celui de l'orientation de ^{54}Mn sont représentés dans la figure 13. La courbe indique l'allure de l'inverse de la température absolue en fonction du temps, tandis que les cercles et les points représentent les taux de comptage et sont proportionnels à l'intensité émise parallèlement et perpendiculairement à l'axe d'orientation. On voit qu'à la température la plus basse il y a une grande différence entre ces deux intensités, qui cependant diminue quand la température augmente. La raison pour la différence qui persiste même quand l'échantillon s'est réchauffé à 1°K est banale : cela tient à une dissymétrie des deux compteurs. La figure 14 montre l'anisotropie de l'émission en fonction de l'inverse de la température absolue. Elle est zéro à haute température et atteint une valeur de 90 % pour $1/T = 130$. Il est intéressant de remarquer d'ailleurs que dans ce cas particulier du ^{54}Mn où l'on se servait d'un champ magnétiques extérieur pour polariser les spins électroniques on est arrivé à une aimantation nucléaire d'environ 95 % de la saturation.

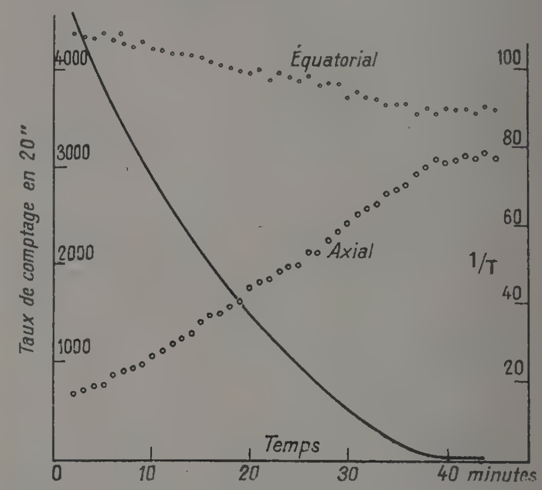


Fig. 13. — Les taux de comptage et l'inverse de la température absolue (ligne pleine —) en fonction du temps.

Par l'analyse d'une courbe comme celle-ci on peut obtenir des valeurs pour les différentes données physiques qui caractérisent la transformation radioactive telle que le changement du spin nucléaire, le caractère multipolaire du rayonnement, son caractère électrique ou magnétique (ceci

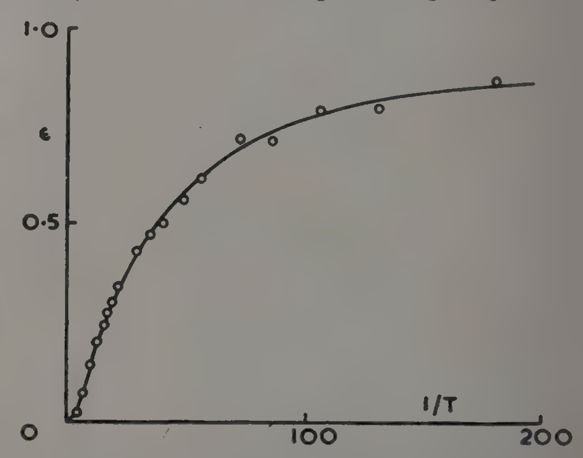


Fig. 14. — L'anisotropie du rayonnement γ émis par des noyaux orientés de ^{54}Mn en fonction de l'inverse de la température.

est possible par des déterminations supplémentaires de la direction du plan de polarisation [17]), et le moment magnétique du noyau radioactif. Il me serait impossible de donner dans le temps à ma

disposition le détail de nos résultats. J'indique dans la figure 15 un résumé de nos travaux. Jusqu'à présent nous avons terminé l'étude de cinq noyaux radioactifs et les données physiques soulignées sont celles qui ont été obtenues à l'aide de ces expé-

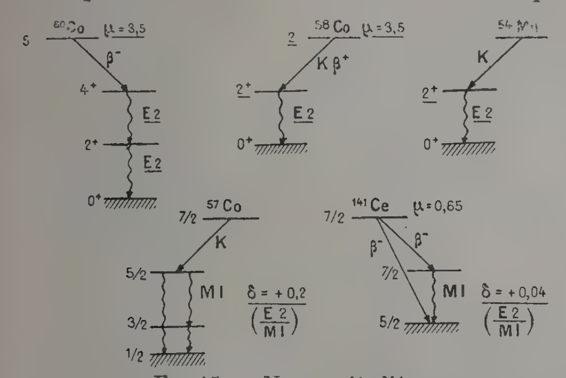


FIG. 15. — Noyaux étudiés par les méthodes d'orientation nucléaire.

riences d'orientation nucléaire. Ce cliché montre avec évidence que la méthode d'orientation nucléaire est devenue un outil important pour obtenir des données physiques intéressant la physique nucléaire, données qui ne pourraient pas être obtenues directement par les méthodes classiques.

Mais, comme je suis en premier lieu un cryogéniste, je vais finir par donner un exemple dans lequel la méthode d'orientation nucléaire fournit des résultats qui peuvent être de grand intérêt pour la physique de l'état solide. Les échantillons dont on se servait dans ces expériences d'orientation nucléaire ont été jusqu'à présent des cristaux que l'on avait fait croître à partir des solutions contenant les constituants radioactifs préparés préalablement. Il nous semblait intéressant de voir ce qui se passerait si l'on commençait avec un cristal paramagnétique ne comprenant que l'isotope stable et puis on y produisait l'activité par bombardement nucléonique convenable. Nous avons donc pris un cristal de sulfate double de cobalt et d'ammonium (sel de Tutton) et l'avons irradié par neutrons lents dans la pile de Harwell. Une fraction, d'ailleurs minime, des noyaux de ^{59}Co passent par absorption d'un neutron à l'état excité de ^{60}Co qui, après émission de rayons γ, revient à l'état fondamental de ^{60}Co. Pendant cette émission, le noyau subit un recul de l'ordre de 60 à 80 électrons-volts et il nous semblait que des expériences sur l'orientation nucléaire, qui dépend des champs locaux, soit magnétiques, soit électriques, pourraient donner des renseignements spécifiques sur la nature des effets locaux produits par ce recul.

La figure 16 montre les résultats de quelques essais préliminaires que nous venons de faire récemment. La courbe A montre l'anisotropie de l'émission γ pour un cristal préparé à partir d'une solution radioactive, c'est-à-dire, un cristal dans lequel les noyaux ^{60}Co sont dans un entourage idéal. La courbe B montre l'anisotropie d'un cristal préalablement inactif, ensuite activé dans la pile. L'anisotropie est nettement inférieure à celle représentée par la courbe A, ce qui indique que les effets produits par le recul, quoique non négligeables, n'effacent pas l'orientation. De plus, on peut rétablir, du moins partiellement, la symétrie et l'intensité originales du champ local (ou ramener une fraction des noyaux ^{60}Co à leur position originale), comme le montre la courbe C obtenue avec le cristal de la courbe B après l'avoir recuit pendant plusieurs jours à une température d'environ 80°C. Voici donc une application de la technique d'orientation nucléaire qui pourra devenir une méthode additionnelle intéressante pour l'étude détaillée des effets des rayonnements ionisants dans les cristaux.

Nous voici arrivé au bout de notre voyage dans cet empire des spins. J'espère avoir pu démontrer que ce domaine des basses températures n'est pas un désert glacial, mais plutôt un pays dans lequel l'explorateur rencontre des régions nouvelles, des phénomènes inattendus, en nombre inépuisable. Et c'est à ce point que devient évident

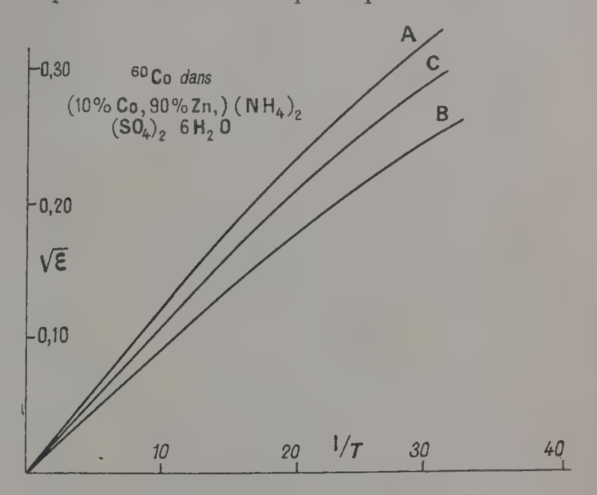


FIG. 16. — L'effet du recul sur l'orientation des noyaux ^{60}Co.

A : provenant d'une solution active,
B : inactif irradié,
C : B recuit.

l'avantage que l'explorateur cryogéniste a sur l'explorateur géographique. Celui-ci, quand il regarde sa carte géographique, voit avec anxiété que les terrains inconnus deviennent de moins en moins nombreux et de plus en plus petits. L'explorateur cryogéniste n'a pas de soucis pareils : son domaine s'étend à l'infini.

Manuscrit reçu le 12 octobre 1955.

BIBLIOGRAPHIE

[1] Ramsey (N. F.) et Pound (R. V.), *Phys. Rev.*, 1951, **81**, 278.
Purcell (E. M.) et Pound (R. V.), *Phys. Rev.*, 1951, **81**, 279.
[2a] Giauque (W. F.), *J. Amer. Chem. Soc.*, 1927, **49**, 1870.
[2b] Debye (P.), *Ann. Physik*, 1926, **81**, 1154.
[3] Kurti (N.), Laine (P.) et Simon (F.), *C. R. Acad. Sc.*, 1937, **204**, 754.
[4] Deslandres (K.) et Perot (A.), *C. R. Acad. Sc.*, 1914, **158**, 226.
[5] Bitter (F.), *Rev. Sc. Inst.*, 1936, **7**, 479 et 483.
[6] Ashmead (J.), *Thèse*, Cambridge, 1944.
[7] Tsai (B.), *Physical Society*, Cambridge Conference Report, 1947, 89.
[8] Gaume (F.), *C. R. Acad. Sc.*, 1946, **223**, 719.
[9] Daniels (J. M.), *Brit. J. Appl. Physics*, 1953, **4**, 50.
[10] Kurti (N.), Laine (P.) et Simon (F.), *C. R. Acad. Sc.*, 1937, **204**, 675.
[11] Gorter (C. J.), *Physik. Z.*, 1934, **35**, 923.
[12] Kurti (N.) et Simon (F. E.), *Proc. Roy. Soc.*, A, 1935, **151**, 610.
[13] Gorter (C. J.), *Physica*, 1948, **14**, 504.
[14] Rose (M. E.), *Phys. Rev.*, 1949, **75**, 213.
[15] Bleaney (B.), *Proc. Phys. Soc.*, A, 1951, **64**, 315.
[16] Grace (M. A.), Johnson (C. E.), Kurti (N.), Lemmer (H. R.) et Robinson (F. N. H), *Phil. Mag.*, 1954, **45**, 1192.
[17] Bishop (G. R.), Daniels (J. M.), Goldschmidt (G.), Halban (H.), Kurti (N.) et Robinson (F. N. H.), *Phys. Rev.*, 1952, **88**, 1432.

REVUE DES LIVRES

de Broglie (L.). (Réunions d'études et de mises au point, sous la présidence de). — **Les applications de la mécanique ondulatoire à l'étude de la structure des molécules.** 1 vol., 15,5 × 24 cm, 224 pages. Éditions de la *Revue d'Optique théorique et instrumentale*, Paris, 1953, 1 600 F.

Ce recueil est une publication des réunions d'études et de mises au point tenues en avril-mai-juin 1951 sous la présidence de M. Louis de Broglie sur l'étude de la structure moléculaire en liaison avec les applications de la Mécanique ondulatoire.

— M. Raymond Daudel explique comment la mécanique ondulatoire peut donner au chimiste des renseignements qualitatifs et, dans les cas simples, quantitatifs.

— M. Jean Lecomte développe les récents progrès de la spectrométrie infrarouge, dans le domaine des détecteurs, des sources, des séparateurs de structures fines, des enregistreurs et des filtres.

— M. Jean Wyart explique clairement quels sont les caractères des diffractions par rayons X et par électrons et montre comment on peut, par ces méthodes d'expérimentation, deviner la structure électronique des corps solides. Les méthodes modernes utilisant les machines à calculer permettent d'acquérir dans ce domaine des sécurités et des précisions sans cesse accrues.

— MM. Odilon Chalvet et Claude Vrœlant exposent les méthodes de calcul théorique des distances interatomiques

— Mme Pauline Ramart-Lucas décrit en détail l'influence de l'empêchement stérique et de la cyclisation sur la structure électronique du carbone et de l'azote dans différentes séries organiques.

— M. Camille Sandorfy donne la théorie actuelle des spectres électroniques dans les molécules organiques en insistant, exemples à l'appui, sur les radiations visibles.

— M. Nguyen-Quang Trinh insiste sur l'importance de la polarisation et des moments dipolaires. (Théories de Debyer et formule d'Onsagu.) Son exposé s'applique surtout aux fluides sans faire appel à la mécanique ondulatoire et est suivi de 59 références.

— M. Henri Lumbroso décrit les propriétés électriques des systèmes mésomères et donne 57 références sur le sujet.

— M. Alexandre Laforgue expose les méthodes de calcul quantique du moment dipolaire. Suivant 43 références.

— M. Adolphe Pacault, Mme Nicole Lumbroso et M. Jean Hoarau traitent des propriétés magnétiques liées à la structure des molécules. Il arrive que les lois d'additivité des susceptibilités atomiques ne soient pas vérifiées, il est alors possible de situer des délocalisations électroniques dans les molécules. Les auteurs exposent les méthodes de mesure des susceptibilités et donnent 29 références.

— M. Paul Chanson répond à la question : « Peut-on voir les atomes et les molécules au microscope ? » Il passe en revue les dispositifs microscopiques utilisés : à lumière visible, à rayons X, à deux longueurs d'onde et à électrons et rappelle brièvement les principes des microscopes à lentille cylindrique (Scherzer), à diffraction (Gabor) et à neutrons.

Il faut remercier les organisateurs du Colloque d'avoir publié ces intéressantes conférences.

Y. Le Corre.

Schaefer (C.), **« Introduction à la physique théorique » (Einfuhrung in die theoretische Physik.)** (Tome II). 1 vol. relié, 15 × 24 cm, 660 pages. *W. de Gruyter et C°*, Berlin, 1955, D. M. 42.

Il s'agit d'une réimpression d'une édition de 1943, d'un excellent ouvrage d'enseignement. Ce volume est consacré essentiellement à la chaleur et à la théorie moléculaire de la matière : *Chaleur :* Chapitre I : Théorie de la conduction de la chaleur. Ch. II : Le premier principe de la thermodynamique. Ch. III : Le deuxième principe. Ch. IV : Systèmes physiques homogènes. Ch. V : Systèmes hétérogènes. Ch. VI : Gaz et solutions diluées. Ch. VII : Affinité chimique et théorème de Nernst.

Théorie moléculaire de la matière. Ch. VIII : Théorie cinétique des gaz. Ch. IX : Entropie et probabilité. Ch. X : Mécanique statistique (notamment : Distribution de Maxwell-Boltzmann, fluctuations, mouvement brownien). Ch. XI : Intervention de la théorie des quanta (théorie des chaleurs spécifiques de Einstein et Debye, statistiques de Bose-Einstein et de Fermi-Dirac, cas de dégénérescence).

Les notions de base sont clairement expliquées, des exemples sont donnés mais, comme l'indique le titre de l'ouvrage, c'est une introduction et non une somme ou un traité complet.

J. Winter.

Denis-Papin (M.), **Aide-mémoire de Mathématiques générales.** (2 vol.. 10 × 15 cm, 1er vol., XLVIII, 200 et LXIV p., 2e vol., XXXVII, 281 et XLIV p., Dunod, Paris, 1955.)

Cinquième édition, entièrement refondue de l'aide-mémoire bien connu depuis 1939. Très maniable, d'une typographie plus agréable, cette nouvelle édition s'est augmentée de l'étude des fonctions analytiques, des fonctions de Bessel et des polynômes de Legendre, d'Hermite, de Laguerre, de Jacobi, de Tchebicheff et électrosphériques, et de notions sur les calculs opérationnel, matriciel et tensoriel.

J. L.

LA CROISSANCE DES CRISTAUX, PHÉNOMÈNE MOLÉCULAIRE

Par le Professeur W. KOSSEL (1).

Sommaire. — Envisageant la croissance cristalline comme un phénomène moléculaire, on décrit d'abord les processus de croissance primaire, c'est-à-dire de sédimentation de nouvelles particules sur le cristal. Mais un grain cristallin peut aussi croître à partir des grains voisins. Ce processus de recristallisation peut être mis en évidence grâce aux modèles de bulles de Bragg pour lesquels on propose un nouveau montage optique d'observation.

Dans l'édification systématique des cristaux, la rangée apparaît comme un élément essentiel et autonome. L'étude des phénomènes de croissance et de décroissance est particulièrement aisée et démonstrative si on part d'une sphère monocristalline. L'interprétation des figures ainsi obtenues sur la sphère fait intervenir une « géométrie chimique » simple. On met ainsi en évidence l'importance des faces vicinales et l'influence des compagnons de dissolution.

Enfin, l'étude du courant électrique lors de la croissance de fils d'argent par électrolyse, met en évidence une croissance cristalline par à-coups correspondant à des formations de gradins, dont l'épaisseur est encore cependant supérieure à une épaisseur moléculaire.

1) Votre très aimable invitation à vous exposer certains de nos travaux m'a causé d'autant plus de joie que le thème de la croissance des cristaux a souvent dirigé nos pensées vers Paris où d'importants travaux ont été effectués dans ce domaine. Notre pensée va de ceux où Pierre Curie, en 1885, appliqua les idées de la physique classique au problème des mécanismes de la croissance, aux travaux contemporains, parmi lesquels je voudrais citer les études de M. Guinier sur les réarrangements qui se font dans les cristaux métalliques qui ont subi des tensions et sur les précipitations fines d'atomes étrangers dans des plans communs, travaux qui ont attiré l'attention de tous ceux qui cherchent à comprendre les fondements des processus d'ordre.

L'idée de Curie, selon laquelle les corps cristallins tendent vers l'état d'énergie superficielle minima, est caractéristique de son époque où l'on introduisait volontiers des principes énergétiques. Il considérait l'état cristallin comme la forme d'équilibre d'une masse donnée de solide, de même que la goutte est la forme d'équilibre d'une masse donnée de liquide. Cette idée n'a rien perdu aujourd'hui de son actualité. Il se trouve qu'elle est d'autant plus heureuse que les surfaces cristallines sont à des températures plus proches de l'état liquide (températures voisines du point de fusion). Ici, où les particules élémentaires de l'édifice superficiel sont déjà très mobiles, ce sont certaines faces terminales simples qui sont dominantes et finalement l'édifice prendra des formes arrondies.

Mais, comprendre les formes définitives ne nous apprend pas ce qui s'est passé antérieurement, comment ces formes se sont établies. La question qui se pose est celle de la cinétique de formation des faces. Il était naturel que l'on eut d'abord l'impression que les faces du cristal en croissance se développaient parallèlement à elles-mêmes, pour finalement être d'autant plus prédominantes qu'elles allaient plus vite. Un simple raisonnement cinétique montre qu'au contraire ce ne sont pas les faces à grande vitesse, mais les plus lentes, qui prennent de plus en plus d'extension pour finalement imposer la forme au cristal.

La concurrence entre les divers types de faces est particulièrement visible lorsqu'une dimension est privilégiée : c'est le cas de la croissance prismatique. Le phosphate monoammonique, si important dans la technique des télécommunications, se développe à partir d'un germe à deux dimensions et dans *une seule* direction, il forme des prismes — mais les faces de plus en plus longues de ces prismes ne sont pas les régions actives. La matière s'agglomère bien davantage sur les faces des pyramides, et c'est au moment où ces pyramides se sont formées à partir des lamelles que l'ensemble se développe régulièrement. Ces surfaces prismatiques, si belles et si claires, ces arêtes de prisme si acérées croissent exclusivement par dépôts latéraux — par le développement de faces voisines — en quelque sorte au second degré. Et il est très intéressant de remarquer que leur position n'est pas rigoureusement fixée du point de vue cristallographique, elle dépend bien davantage de la concentration en ions hydrogène — en changeant le pH on peut incliner l'arête longitudinale vers l'intérieur, faire du prisme une pyramide aiguë.

2) La perspective acquise par cet exemple prend tout son sens si l'on envisage la croissance comme un *phénomène moléculaire*. Il faut se demander ici quelles sont les possibilités d'agglomération que peuvent trouver les particules élémentaires isolées. Depuis que Max von Laue a montré, en 1912, que la théorie des réseaux cristallins était une réalité physique, les travaux dans ce domaine s'ordonnèrent en trois étapes :

(1) Conférence prononcée devant le Société française de Physique, le 1er juin 1955.

1° La première est *géométrique* : Quels sites vont occuper les particules élémentaires du réseau ?

2° La deuxième est *statique* : Quelles sont les forces qui s'exercent entre les particules de l'édifice, et quelles propriétés confèreront-elles au réseau ? Ce domaine a eu une extension insoupçonnée, en dehors de celui déjà exploré par les phénomènes classiques comme l'élasticité ou l'optique, puisque des phénomènes comme la conductibilité métallique et le ferromagnétisme se sont trouvés être la conséquence directe des propriétés fondamentales du réseau cristallin.

3° La troisième question est celle qui nous occupe à l'heure actuelle, c'est la *cinétique* : Que se passe-t-il lorsque le réseau s'édifie ? Dans quel ordre s'assemblent les pierres de cet édifice ? En quels sites du réseau en formation se fixeront-elles en définitive ?

Il est évident qu'il faut commencer, pour bien faire, par un processus aussi bien ordonnancé que possible. Un modèle simple donné dès 1927 classait les composantes à partir desquelles s'assemble un réseau régulier (*fig.* 1).

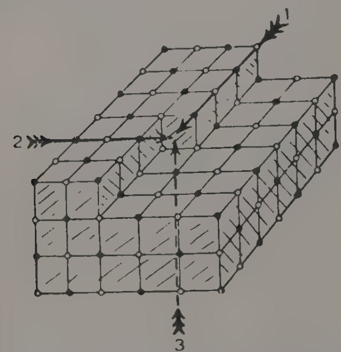


Fig. 1. — Les trois composantes suivant lesquelles s'assemble un réseau régulier.

Le nouvel élément de l'édifice peut :

— se fixer à la suite d'une rangée droite en progression ;

— s'appuyer latéralement sur un plan du réseau en développement ;

— se poser sur un plan du réseau périodique déjà édifié.

La répétition constante des fronts de croissance dus à ces trois composantes forme une nouvelle couche réticulaire ; c'est ainsi que poussent dans l'espace les faces cristallines.

Dans ce processus, les événements moléculaires individuels se succèdent tangentiellement au cristal. La cinétique de la croissance se résout donc en une édification par couches et même, primitivement, par rangées.

Ceci devient particulièrement frappant si l'on considère que le processus inverse doit être représenté de la même manière : qu'il s'agisse de dissolution, d'attaque ou de fusion, le réseau perdra ses éléments les uns après les autres ; la succession ne peut donc apparaître autrement, du point de vue de la théorie moléculaire, si l'on envisage le processus inverse. Les processus d'attaque nous apparaissent ainsi semblables aux phénomènes de croissance et, si nous adoptons le point de vue moléculaire, nous devons étendre la notion de croissance à d'autres phénomènes.

3) Ce qu'on a considéré jusqu'ici peut être désigné à juste titre comme une croissance primaire, puisqu'il s'agit de la formation d'un réseau à partir de particules isolées, contenues dans la vapeur, le liquide de fusion ou la solution qui entoure le cristal. Mais il existe des processus de croissance très importants où un grain cristallin croît à partir d'autres grains, en particulier dans le domaine des métaux une large place est à faire à ces phénomènes. Cette croissance que nous désignerons à partir de maintenant comme secondaire, tient à deux causes essentielles. Une fois le fait simple reconnu que de l'extrême division du réseau en petits blocs (peut-être même ces blocs peuvent-ils être dispersés parmi d'autres constituants du solide) résulte un grand nombre d'interfaces à liaisons faibles, il est clair qu'une intégration dans un réseau plus étendu amène de nombreux éléments de l'édifice en des positions où les liaisons sont fortes, d'où un abaissement de l'énergie libre. D'autre part, la matière qui a subi des contraintes peut être soumise à des tensions internes, elle passera donc à un état d'énergie potentielle moindre

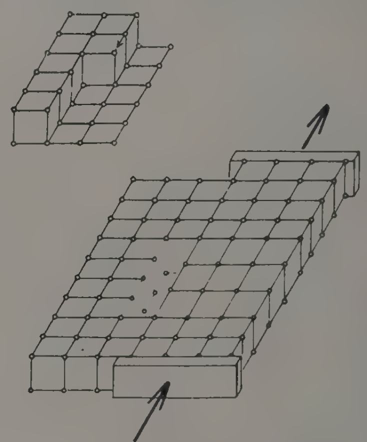


Fig. 2. — Dislocation et croissance.

par l'établissement d'un réseau dépourvu de tensions. Ces deux phénomènes sont souvent observés ensemble : « agglomération » et « recristallisation » sont souvent concomitantes. Si nous envisageons les processus moléculaires, il faudra prendre en considération une autre espèce de cristallisation secondaire : l'écoulement plastique. Il est clair que l'effet s'apparente étroitement à celui des recristallisations sous tension du point de vue des arran-

gements moléculaires, qui jouent toujours dans un domaine peu étendu. Il se produit, en fait, toujours la même chose lorsqu'il y a tension, que celle-ci provienne d'un écrouissage ou d'une trempe préalable, ou qu'il s'agisse d'une contrainte extérieure.

4) On considère actuellement que le phénomène qui est à la base de l'écoulement plastique est un déplacement de dislocations. Un modèle simple (*fig.* 2) montre ce que cela signifie : un bloc cristallin est soumis dans sa portion de droite à une pression exercée à l'avant et à une traction exercée à l'arrière, les rangées arrières ont déjà cédé et se sont

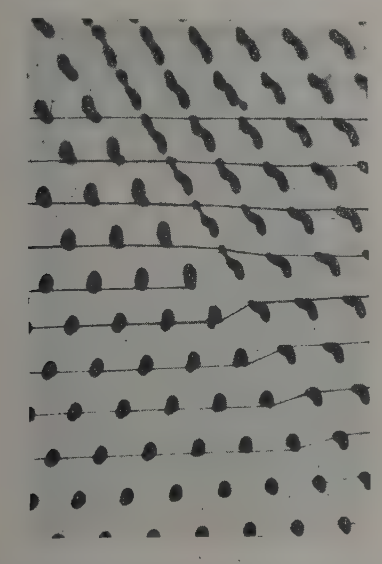


Fig. 3. — Parcours d'une dislocation. Les éléments à droite de la ligne de glissement avancent, ceux qui sont à gauche reculent.

réunies vers la gauche au réseau non perturbé. En avant, règne encore l'ancien système de liaisons, en arrière le réseau perturbé a une rangée de moins dans la partie de droite que dans la partie de gauche, et entre les deux les liaisons font défaut. Si l'écoulement plastique progresse et que la rangée de dislocations avance, il y aura de plus en plus d'éléments de l'édifice — et de rangées associées — qui se grefferont sur le réseau de gauche. Ainsi, la partie de la figure en haut et à gauche, qui ne fait que répéter brièvement notre précédente description de la croissance régulière, montre bien que dans ce processus plastique les liaisons entre rangées s'établissent exactement comme lorsque la croissance se produit à partir de particules libres.

De l'écoulement plastique résulte donc un environnement sous le contrôle des conditions mécaniques, ce qui montre bien pourquoi les propriétés plastiques des métaux ont une sensibilité à leurs états antérieurs et aux inclusions que les propriétés élastiques ne présentent pas.

Ces questions s'étudient commodément sur des modèles. Le beau modèle en bulles de savon que W. L. Bragg a proposé en 1947 sert principalement à l'illustration des dislocations, des modes d'arrangement aux joints de grains, du mouvement des dislocations lors de l'écoulement plastique. On peut ainsi l'utiliser commodément pour l'étude des très petits mouvements si l'on adopte un système optique tel que chaque atome — représenté par une bulle de savon — apparaisse comme un point lumineux. Au cours d'une déformation, ces points lumineux inscrivent leur trajectoire en donnant une trace bien nette sur une pellicule, l'appareil photographique restant ouvert durant l'expérience.

On peut aussi en éclairage intermittent suivre exactement les déplacements des éléments du réseau. Nous montrons quelques diagrammes optiques de ce genre, illustrant le parcours d'une seule dislocation (*fig.* 3) et le jeu de plusieurs déplacements dans un monocristal, ainsi que la manière dont un grain se régénère par association avec un autre en passant par des états déformés (*fig.* 4). Cet exemple de croissance de grain par entraînement d'ordre mécanique, qui s'oppose aux perturbations bien connues créées par l'écrouissage, peut peut-être contribuer à expliquer l'influence des inclusions dures — oxydes, nitrures ou carbures — sur les propriétés de résistance mécanique des métaux.

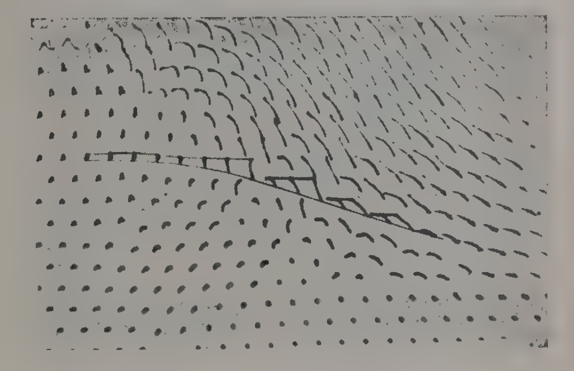


Fig. 4. — Croissance par déformation plastique. Les particules du noyau cristallin en haut et à droite se mettent en mouvement sous l'effet de l'effort mécanique, de telle sorte que les rangées déformées se brisent en morceaux qui viennent continuer les rangées du cristal qu'on voit en bas.

5) Revenons après ces considérations sur l'état métallique aux problèmes généraux de la physique des cristaux. A titre de transition, prenons un schéma montrant comment le glissement plastique se produit dans un réseau simple suivant la direction la plus dense. Pour le fer α, choisi comme exemple, tout un éventail de plans de glissement est possible (*fig.* 5) ; selon les circonstances et les caractères de l'action mécanique exercée l'un ou l'autre sera déclenché, mais dans tous les cas la

direction de glissement sera la diagonale dans l'espace, la direction la plus dense du réseau cubique centré. Nous sommes ainsi ramenés à considérer les rangées que nous avions déjà rencontrées en classant les processus élémentaires de la croissance du réseau. Il y a certainement intérêt à se demander quel est au juste le rôle que joue dans l'édifice moléculaire des corps cristallins cet arrangement de si simple ordonnance qu'est une rangée du réseau.

Il est frappant que dans l'édification systématique du réseau telle que nous l'avons considérée (soit la suite : élément, rangée, plan, bloc) la rangée apparaisse comme une étape essentielle et autonome et, bien que cela soit évident, cela nous surprend. Car, au premier abord, ce sont les faces qui apparaissent comme éléments essentiels caractérisant la forme des cristaux : tétraèdre, hexaèdre, octaèdre. De plus, pour les observations plus exactes, les faces sont des repères essentiels puisque en tant que miroirs, elles donnent des signaux

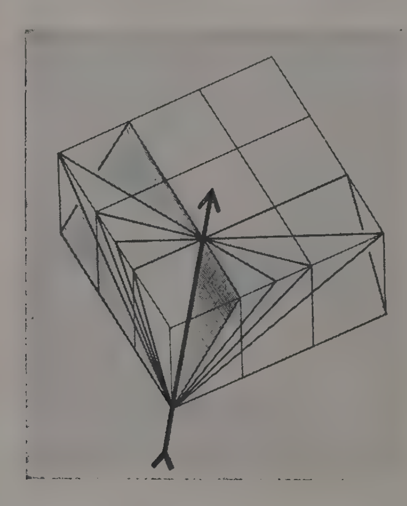


Fig. 5. — La grande diagonale du cube est une ligne de glissement commune dans le réseau cubique centré (fer α).

optiques bien définis. Mais on ne se doute pas au premier abord du rôle que peut jouer un arrangement unidimensionnel. On se réjouit bien de trouver des arêtes bien droites, on ne voit cependant guère plus en elles que l'intersection des deux plans — soit un élément évident de la symétrie du cristal.

Mais le minéralogiste averti en sait bien davantage. Il sait que les minéraux qu'on trouve dans la nature présentent très souvent des ensembles de faces en zone, toutes les arêtes d'intersection de ces faces étant parallèles. On peut trouver d'ailleurs le même minéral, dans un autre gîte mais avec des familles de plans en zone parallèles à une autre orientation. Ainsi, l'arête doit être quelque chose de plus qu'un élément de symétrie, elle intervient sûrement dans la formation de l'édifice, qui peut être différent suivant les conditions thermiques ou chimiques de sa genèse. Les orientations des arêtes qui imposent aux familles de plans leurs arrangements, sont plus à nos yeux qu'une trace géométrique, elles doivent avoir une signification physique réelle.

6) Il faut maintenant approfondir les considérations purement formelles énoncées jusqu'ici pour se demander comment se partage l'influence que les trois partenaires déjà cités doivent avoir au moment où une nouvelle particule vient s'adjoindre au réseau. Leurs influences se classent très différemment suivant la nature des forces qui s'exercent entre les éléments du réseau.

Depuis que (vers les années 1890) on a constaté avec beaucoup de surprise que les réactions les plus courantes de la chimie minérale, les interactions entre acides, bases et sels, consistaient en échanges de groupes d'atomes chargés électriquement, il a fallu considérer également la charge des éléments de cristal qui s'agglomèrent à un sel cristallin en croissance dans une solution ou dans un bain fondu. Pendant longtemps, cependant, on n'a pas bien su réaliser les conséquences de ce fait — mais, finalement, on s'est familiarisé avec les cristaux ioniques, comme avec les molécules et radicaux hétéropolaires. Comment se présente le champ électrique des trois éléments constitutifs — par exemple, pour le réseau du sel gemme ?

Il apparaît que l'extrémité libre d'une rangée d'ions joue un rôle d'une importance surprenante (*fig.* 6). Dans la représentation des lignes de forces, le

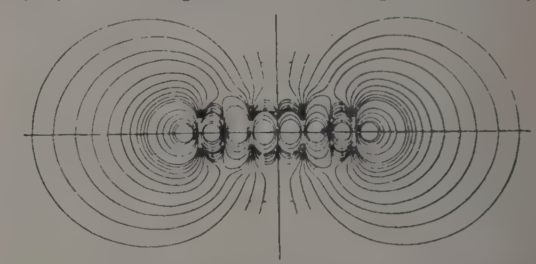


Fig. 6. — Champ électrique d'une rangée rectiligne de charges alternativement positives et négatives.

champ d'une rangée alternée d'ions d'égale valeur s'étend largement aux extrémités. Il se rapproche de celui d'un dipôle de même longueur. Il est, par contre, très faible sur le bord latéral de la rangée, où les ions alternativement positifs et négatifs sont régulièrement ordonnés et agissent en opposition, et l'action est encore plus faible sur le côté d'une face d'un réseau de chlorure de sodium, véritable échiquier d'ions de deux signes. On a affaire à un multipôle d'une très grande régularité : les champs décroissent très brusquement vers l'extérieur.

Il s'ensuit que l'énergie de sédimentation dans les positions qui s'offrent à une particule sur la sur-

face en cours de croissance d'un cube de sel gemme, est très différente suivant la position (*fig.* 7). A l'extrémité libre d'une rangée, l'énergie atteint 87 % de la valeur qu'elle aurait si l'on se plaçait à côté d'un ion *isolé* de charge opposée. Sur le côté d'une marche réticulaire, cette énergie n'est plus que de 18 % et 7 % seulement en un point quelconque de

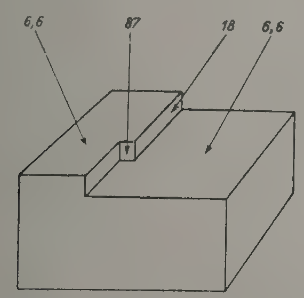


FIG. 7. — Énergies de sédimentation pour la formation du réseau de Na Cl.

Les processus de sédimentation les plus avantagés sont ceux qui conduisent à compléter et à parfaire les plans réticulaires. On a l'impression d'être en présence d'un principe qui permet de comprendre la tendance qu'ont les cristaux à se limiter par des plans réticulaires. Cette idée, qui s'offrait parmi diverses possibilités d'expliquer le développement du faciès cristallin lors de la croissance par des considérations énergétiques sur la sédimentation moléculaire, a été développée en 1927. L'année suivante, cette idée a été aussi avancée par Stranski et également mise en application.

Par des considérations purement géométriques, on en arrive à penser que, même dans un réseau où les éléments ne sont pas de charges opposées, mais s'attirent collectivement — cas envisagé pour la première fois par Van der Waals à propos des gaz réels — les attractions d'ensemble mènent aussi à des arrangements finaux privilégiés du point de vue énergétique. Ici aussi la rangée pourrait jouer un rôle dans la charpente de l'édifice, mais on manque d'arguments pour lui attribuer un rôle aussi efficace que lorsqu'elle est formée par l'alternance d'ions de deux signes — cas du cristal hétéropolaire. Il n'en demeure pas moins très intéressant de creuser la question des différences d'énergies suivant les positions.

7) Le désir d'une étude systématique des conditions de sédimentation des particules pour former l'état cristallin nous oblige à observer la décroissance des cristaux dans des conditions telles que l'influence du milieu extérieur soit la plus faible possible. Il existe une expérience très belle et bien connue qui montre l'importance que peut prendre cette influence du milieu. Au centre de la mince couche grise de glace qui se forme rapidement sur les carreaux des fenêtres en hiver, cristallisent de grandes fleurs ; en cristallisant, ces fleurs attirent à elles toutes la matière qui les entoure, formant ainsi autour d'elles une auréole claire. Au phénomène qui nous intéresse spécialement et qui concerne les forces qui permettent au cristal de se bâtir et de s'ordonner, s'ajoute ici un deuxième facteur : le transport des éléments constitutifs. Il joue évidemment un rôle important dans ce type de cristallisation. En effet, si nous nous demandons pourquoi nous n'obtenons pas dans ce cas un beau cristal bien formé, la réponse est simple : c'est parce que les points les plus en saillie vers l'entourage sont atteints facilement par la matière de ce voisinage. Ils peuvent donc continuer à croître, se trouvent de plus en plus favorisés ; finalement, les pointes des rameaux cristallins tirent à elles toute la matière. La régularité des angles entre le tronc, les branches et les rameaux de ces figures, montre que les forces d'arrangement pour la formation des cristaux obéissent à des lois strictes ; mais ces forces ne peuvent s'exercer que là ou elles trouvent de la matière.

Pour étudier ces forces, on doit laisser de côté ces phénomènes qui sont des effets de vitesse. Les fleurs de glace et les flocons de neige, les cristaux à squelettes, les édifices dendritiques dans les métaux trempés intéressent les météorologistes, les minéralogistes, les métallurgistes et les techniciens. Pour nous, ils sont trop compliqués : au problème de la croissance cristalline s'ajoutent des problèmes de transport : transport de matériel ou transport de chaleur.

On en arrive donc, avec tous les techniciens qui s'occupent de faire croître des cristaux, à cette conclusion : pour obtenir de beaux cristaux bien formés on doit amener la matière uniformément, c'est-à-dire, en général, ménager une croissance lente et bien agitée.

C'est ainsi que, dès le siècle dernier, on a su fabriquer des cristaux d'alun pesant plusieurs livres ; leur croissance à partir d'une solution chaude s'étalait sur plusieurs mois. On opère de la même façon actuellement pour fabriquer des cristaux à l'échelle industrielle. Sans doute, la plupart des cristaux qu'on trouve dans les roches doivent leur faciès bien développé au temps très long de leur formation naturelle.

Cependant, ce ne sont pas non plus ces beaux cristaux que nous devons choisir comme matière d'étude pour l'explication des forces d'arrangement. Le fait même qu'ils se sont formés lentement nous conduit à poser cette question prudente : sont-ils vraiment aptes à manifester tout le pouvoir d'arrangement cristallin ? Et pourtant on pourrait penser qu'en s'adressant à des cristaux si bien formés, on se place dans des conditions particulièrement bien définies. C'est ainsi que, suivant un

vieil usage toujours à l'honneur, on choisit les faces principales (octaèdres, prismes, pyramides d'indices simples, au besoin en taillant le cristal) pour observer les figures de croissance ou de corrosion. Mais on trouve que ces figures apparaissent toujours précisément là où les faces sont imparfaites. Ceci montre bien que l'étude du stade final de la croissance constitue une mauvaise base de départ. Pour déterminer le rôle du réseau lui-même dans la formation de tels faciès, on doit opérer de façon révolutionnaire, se défaire de toute influence antérieure, partir d'un corps qui ne possède au départ aucun faciès caractérisé ; seul le réseau doit exister et doit pouvoir exercer toutes ses possibilités : on doit donc partir d'une *sphère monocristalline.*

8) Les premiers essais de croissance et de corrosion sur des sphères sont antérieurs à 1900. Les très jolies figures obtenues dans ces expériences sont reproduites dans de nombreux traités de minéralogie. Mais ce n'est que trente ans plus tard qu'on commença à les étudier vraiment.

Comment fabriquer les sphères monocristallines ? Il faut naturellement prendre soin de ne pas endommager le réseau au voisinage de la surface. On peut s'adresser à la corrosion ou au polissage électrolytique, mais la méthode la plus élégante consiste, sans aucun doute, à obtenir à la fois la forme sphérique et le poli en utilisant l'action des forces moléculaires elles-mêmes. Lorsqu'on fait fondre un petit morceau de matière sur un support, il prend la forme d'une goutte. On évite donc ainsi

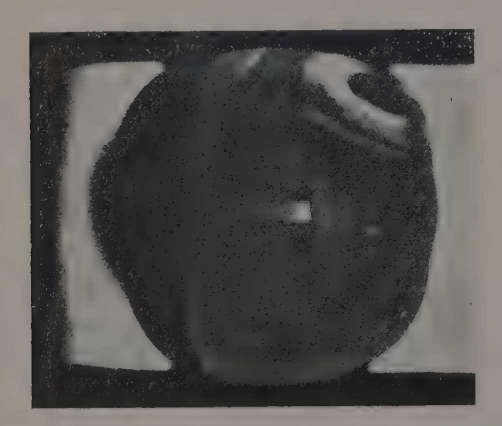


Fig. 8. — Obtention sans contrainte d'une sphère monocristalline. Par refroidissement, une goutte de cuivre donne un monocristal. Dans la partie encore liquide, en haut et à droite, on voit tourbillonner des petites particules brillantes d'oxyde.

aussi bien la taille mécanique que la nécessité d'un moule. Les expériences de C. et E. Menzel montrent la solidification sous forme de monocristaux de gouttes de cuivre (*fig.* 8) ; par refroidissement unilatéral, on voit se déplacer la limite du cristal solide. La diffraction des électrons montre qu'en surface le réseau est bien libre de toute contrainte.

Les pointes capillaires arrondies par chauffage des fils de tungstène dans le microscope à émission d'électrons de A. W. Müller constituent un autre exemple impressionnant de ce principe qui permet d'obtenir des surfaces sphériques.

La forme « abstraite » de la sphère offre le contraste maximum avec le faciès dendritique des fleurs de glace, faciès qu'on peut qualifier d'« historique » en ce sens qu'il dépend de l'histoire de la formation du cristal. Sur cette sphère, on peut développer des figures de croissance ou de corrosion très finement dessinées (*fig.* 9) et on peut

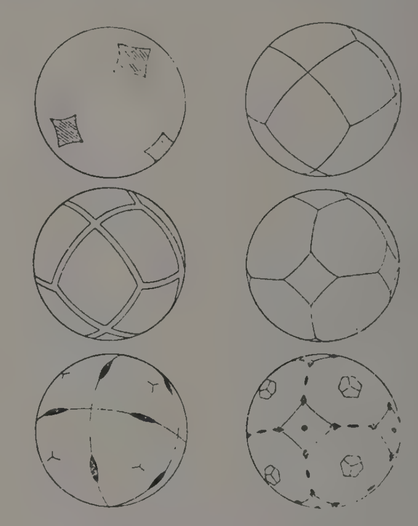


Fig. 9. — Figures de corrosion typiques sur une sphère de cuivre (Hausser et Scholz, 1926).

espérer ainsi pénétrer la multiplicité des processus conditionnés par le réseau. Les figures ainsi obtenues donnent beaucoup plus de renseignements que les simples faces importantes du faciès final.

Certes, ces faces importantes se manifestent généralement dès le début sous forme de pôles plus brillants sur la sphère mais elles sont souvent accompagnées de facettes annexes, encadrées par des domaines plus grands et reliés par des bandes brillantes. Quelquefois, aussi, la sphère entière est partagée en secteurs aux limites bien définies et de pouvoirs réfléchissants différents. Ces limites de secteurs formés sur une sphère qui est parfois de la grosseur d'une balle de tennis sont définies à une largeur de l'ordre du 1/10e de millimètre. Ces observations montrent d'abord la complexité des processus entrant en jeu sur la surface d'un réseau. On a ainsi une idée de leur enchaînement fonctionnel que la simple considération habituelle des faces terminales ne saurait révéler. En outre, il faut remarquer que cette observation impartiale et systématique de l'ensemble des phénomènes de

surface présente un intérêt pratique : les coupes que les techniciens font dans la matière polycristalline qu'ils utilisent pratiquement traversent les grains cristallins suivant toutes les orientations ; l'effet d'un liquide corrosif donné sur la boule les renseigne, en une seule expérience, sur l'effet de ce liquide sur ces coupes qu'ils effectuent.

9) Comment faut-il « lire » ces figures sur la sphère ? Le fait que des dessins apparaissent signifie déjà que les domaines réguliers bien déterminés présentent un aspect uniforme. Il faut faire intervenir une « géométrie chimique », on s'intéresse au « lieu géométrique » sur la sphère, des points où apparaissent, par exemple, les faces du cube du sel gemme ou les faces de l'octaèdre du cuivre attaqué par de l'acide nitrique additionné de nitrate d'argent.

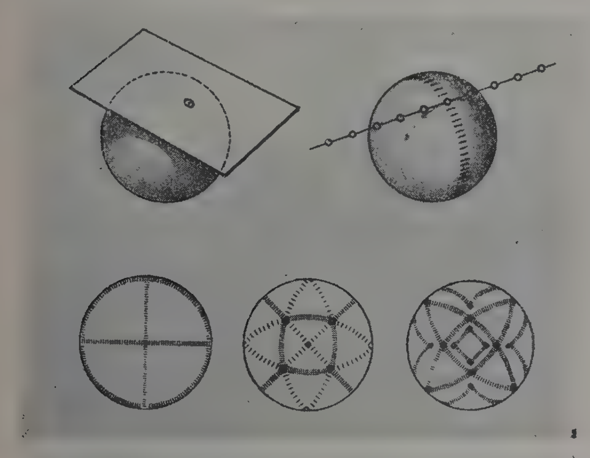


Fig. 10. — Face et pôle ; rangée et grand cercle. En dessous les cercles des trois zones les plus importantes du réseau cubique.

Évidemment, ceci constitue précisément la méthode d'observation qui met en évidence la formation discutée précédemment des étapes de la cristallisation. Si, comme nous avions conclu d'après la systématique, les chaînes linéaires doivent jouer un rôle fondamental, quel est donc le lieu géométrique des points où ces chaînes se manifestent à la surface de la sphère ? C'est le grand cercle le long duquel elles sont tangentes à la sphère ; le cercle de zone dans le langage des cristallographes. Une figure schématique (*fig.* 10) met cette propriété en évidence et un dessin en montre les conséquences : on a représenté une vue d'ensemble des zones correspondant aux directions des arêtes du cube, des diagonales des faces et de la grande diagonale. En fait, le raisonnement basé sur des considérations théoriques (à l'aide d'une systématisation des positions atomiques) conduit bien à des « dessins » caractéristiques. Les cercles de zone dessinent, dans le premier cas, les arêtes d'un octaèdre sur la sphère ; dans le deuxième cas, celles d'un cube pyramidé (icositétaèdre) ; dans le troisième cas, l'ensemble des arêtes de carrés sur les faces du cube et de triangles sur les faces de l'octaèdre. Dans les deux premières figures, les divers cercles de zone partent du pôle du cube qui se trouve au centre, mais dans la troisième, la face du cube n'appartient évidemment pas à la zone relative à la grande diagonale. On connaît d'importants exemples où la structure atomique fait jouer un rôle particulier aux chaînes évoquées dans chacun de ces trois cas. Dans le type sel gemme, l'arête du cube est bien individualisée comme la chaîne la plus serrée d'ions de signes alternés. Dans le type cubique à faces centrées (Al, Cu, Ag, Au,....), c'est les diagonales des faces qui jouent le rôle prépondérant. Dans le réseau cubique centré (Fe α, W....), c'est suivant la grande diagonale que les atomes sont les plus serrés.

10) Si maintenant on considère sur la sphère une face principale avec son entourage, cet entourage immédiat apparaît comme formé de marches correspondant à l'empilement de plans parallèles au plan principal, ce qui correspond bien aux considérations énergétiques : on continue à ajouter des rangées avant de recommencer un nouveau plan. Le plan principal doit donc se développer tangentiellement aux dépens de son voisinage et c'est bien ce qui apparaît en fait lors de la croissance sur la sphère. Les faces principales se développent

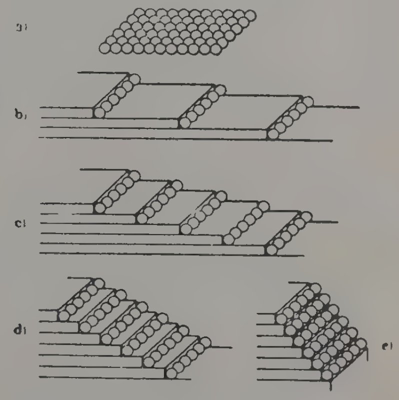


Fig. 11. — Les marches d'une zone.

en formant des pôles brillants. En conduisant les expériences lentement et soigneusement, avec une faible sursaturation, on peut voir que la croissance a lieu de façon purement tangentielle. L'épaisseur de la sphère, mesurée de pôle à pôle reste constante au cours des expériences qui durent plusieurs jours (A. Neuhaus, 1927), tandis que les faces se développent latéralement de plus en plus.

Le voisinage immédiat d'une face principale mérite donc d'être l'objet d'une attention particulière. La figure 11 montre combien les chaînes d'une

zone qui sont les bords d'une face principale sont d'abord éloignés les uns des autres (marches très longues). Comme les forces qui agissent sur elles décroissent très vite avec la distance (comme on le montre immédiatement dans le cas du champ électrique des chaînes ioniques), le résultat est le même quelle que soit la distance.

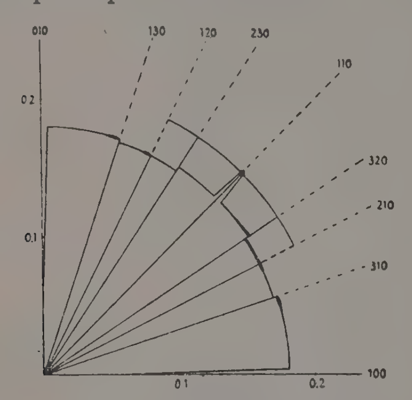


Fig. 12. — Énergie de sédimentation pour la zone [100] de Na Cl. Diagramme polaire.

Si on porte l'énergie de sédimentation sur un diagramme polaire (*fig.* 12), on voit qu'elle reste pratiquement constante au voisinage d'une face principale. On aura donc dans tout ce voisinage un même comportement chimique, et donc une même apparence. Cette similitude de comportement cessera à la rencontre du voisinage d'une autre face principale (voir aussi § 11). Nous devons donc nous attendre à ce que les faces se développent tangentiellement le long des zones et viennent finalement se recouper suivant les arêtes caractéristiques de la zone, ce qui correspond bien à l'aspect ordinaire.

On s'aperçoit que cela vaut la peine de placer ces zones bien développées dans l'axe de la platine d'un goniomètre et de faire tourner le cristal pour se convaincre que l'ensemble de ces faces forme bien une famille. Avant de nous représenter cette opération à l'aide d'un court film, nous allons discuter les quelques points que ce film pourra mettre en évidence.

Naturellement, l'indifférence vis-à-vis de l'inclinaison dont nous avons parlé se conservera même si, en opérant à sursaturation suffisante, on arrive à accumuler de nouveau de la matière sur les faces principales déjà formées. Une chaîne principale individualisée cherchera ici aussi à se placer de manière à ce que la position des nouvelles faces lui soit parallèle, l'inclinaison dans la direction perpendiculaire restant indifférente et pouvant dépendre de l'apport de matière. On arrive ainsi à la formation de toits plats caractéristiques sur les faces principales (*fig.* 13). Ces pans de toit sont connus sous le noms de faces vicinales et on les considérait volontiers comme des accidents qui venaient troubler la beauté de l'édifice. Nous devons les accueillir au contraire comme des signes bienvenus pour la marche de la croissance. Puisqu'il faut s'intéresser à ces petites variations de l'inclinaison, il est bon d'utiliser une source lumineuse bien parallèle et de recueillir également un faisceau parallèle, l'ouverture de chaque côté ne devant pas dépasser 1°. Les faces vicinales apparaissent également lors de la décroissance lorsqu'on sépare de l'édifice les chaînes les unes après les autres. On constate, au contraire, que le fond des figures de corrosion, qui se développent le plus souvent à partir de défauts de l'édifice, est souvent rigoureusement parallèle à la face principale de sorte que, en tournant l'échantillon, on voit passer lentement les faces vicinales, tandis que les figures de corrosion aux fonds rigoureusement parallèles à la face principale donnent une réflexion brusque : la répartition de ces points brillants irrégulièrement dispersés donne l'apparence soudaine d'un ciel étoilé.

11) Comme deuxième exemple, nous parlerons de la corrosion du cuivre. Les métallographes savent bien qu'elle dépend beaucoup de la nature du liquide de corrosion. Le persulfate d'ammonium

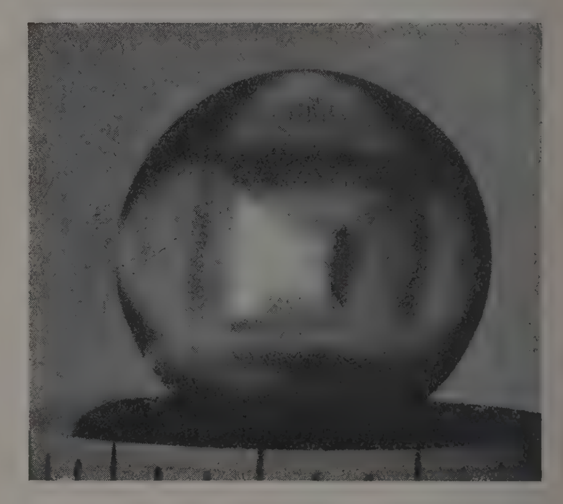


Fig. 13. — Faces vicinales au voisinage du pôle du cube dans le cuivre : pyramide aplatie.

donne naissance à un ensemble de figures très riche, parmi lesquelles de jolis carrés encadrés au voisinage des pôles du cube (*fig.* 10, milieu). Si on éclaire un coin du cadre on voit encore, même pour une corrosion avancée, l'image virtuelle de la source dans la surface sphérique, ce qui permet d'être guidé dans la recherche de l'image ; les deux côtés latéraux du carré deviennent brillants en même temps, ce qui prouve qu'ils correspondent à des facettes parallèles au pôle illuminé (on peut observer de fines cannelures le long des facettes). Nous appelons ces parties brillantes de la même surface le « domaine

brillant » (Glanzbereich) relatif au pôle. C'est un morceau du grand cercle — zone [22$\bar{1}$] — sur lequel les deux faces (012) et (102) ont formé un ensemble de facettes en toit.

Les meilleurs renseignements sont fournis naturellement par des chaînes correspondant aux distances interatomiques les plus courtes. Elles correspondent aux zones parallèles aux diagonales des

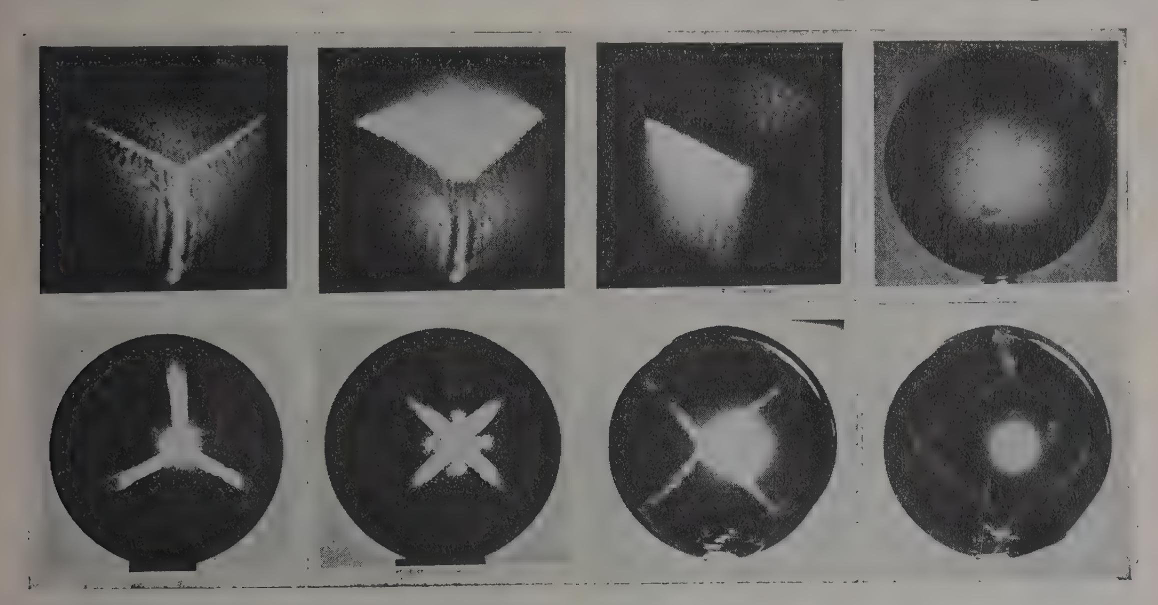


Fig. 14. — Domaines brillants dans la corrosion du cuivre par l'acide nitrique : en haut avec l'argent comme compagnon, en bas avec le mercure (clichés de Mme C. Menzel).

faces et jouent effectivement un rôle important.

Elles interviennent clairement dans les figures de corrosion lorsqu'on utilise de l'acide nitrique additionné d'argent ou de mercure (*fig.* 14). Les points de départ naturels sont donnés par les plans dans lesquels les atomes ont l'arrangement le plus compact. Ce sont les plans de l'octaèdre. La figure lumineuse montre trois directions claires et brillantes qui partent de ces points. Elles constituent le « domaine brillant » du pôle octaédrique et prouvent que dans ces portions de zone, les faces de l'octaèdre ont été corrodées partout. Ces directions conduisent,

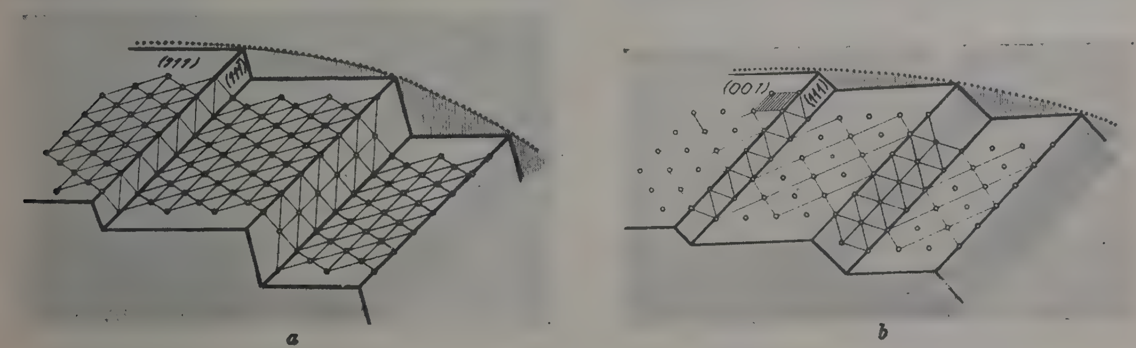


Fig. 15. — Les marches sur les plans réticulaires des zones intéressantes de la figure précédente : *a*) pour la série supérieure, *b*) pour la série inférieure de la figure 14.

comme le montrent les figures de la rangée supérieure, au pôle voisin de l'octaèdre. On a ainsi le dessin des arêtes du cube, le pôle du cube lui-même restant mat ; les facettes du cube ne se sont pas formées. Cette image se forme lorsqu'on ajoute de l'argent au corrosif.

Si, au contraire, on utilise le mercure (rangée inférieure sur la figure) on retrouve, à partir du pôle octaédrique, trois morceaux de zones brillantes, mais ce sont maintenant les parties du grand cercle qui étaient restées neutres dans l'expérience précédente ; elles sont donc dirigées vers

les pôles du cube, formant en ces pôles une croix lumineuse accompagnée, en outre, de jolis petits points vicinaux. Les parties de zones qui sont maintenant développées sont donc formées des facettes du cube et de l'octaèdre. On obtient ainsi une image très simple et très représentative de l'importance des compagnons de dissolution.

12) Quelques schémas simples (*fig.* 15) peuvent montrer clairement quelles sont les causes de cette différence entre les images : la partie de zone entre octaèdre et octaèdre est le lieu géométrique pour lequel, sur la surface de la sphère, seuls les plans réticulaires de l'octaèdre peuvent se trouver libres, la partie allant de l'octaèdre au cube correspond à des octaèdres moléculaires et aux faces du cube. La corrosion en accusant ces deux structures les rend visibles.

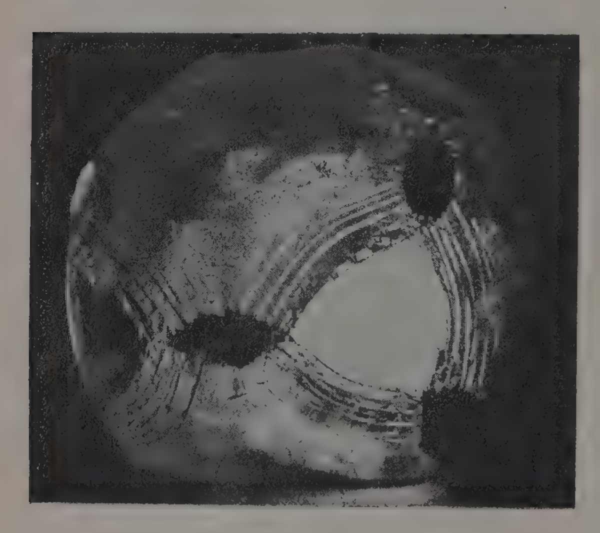


Fig. 16. — Alun. — Figures de croissance avec le rouge Congo (cliché Mlle H. Busch).

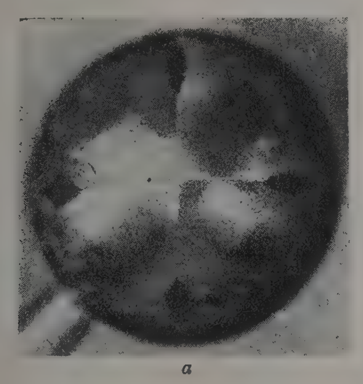
On voit, sur le schéma, qu'en fait la possibilité d'ajouter des atomes étrangers à côté de la chaîne est bien différente d'un côté et de l'autre du pôle de l'octaèdre. Ce qu'on ne peut encore expliquer, c'est pourquoi l'atome d'argent joue un rôle de bloquage de préférence d'un côté et l'atome de mercure de l'autre. Mais, dans chaque cas, l'importance considérable du compagnon de dissolution doit s'expliquer par le fait qu'ils empêchent certains processus. La diversité de ce genre d'action est mise en évidence dans le film où on montre l'influence de compagnons organiques, notamment des aminoacides les plus simples sur des sphères de sel gemme et d'alun. De tels compagnons de cristallisation organiques suppriment souvent le détail des faces vicinales et des portions de zone continues. Leur action est souvent telle qu'une face principale déjà privilégiée se développe en gradins grossiers. C'est ainsi que se comporte le glycocolle sur les surfaces du cube du sel gemme, le rouge Congo sur l'octaèdre de l'alun (*fig.* 16). Les faces principales se terminent par des terrasses plates qui se suivent par degrés élevés.

Dans ces questions, on voit la parenté entre le problème de l'influence des compagnons de dissolution sur le faciès et le problème de la croissance de réseaux différents : l'épitaxie. Dans ce beau et riche domaine expérimental, cela vaut également la peine de s'occuper de la question de la liaison — et en premier lieu de la question du passage géométrique d'un réseau à l'autre — dans les rapports continus des faces superficielles possibles. Nous choisirons un exemple qui se rattache immédiatement à ce que nous avons dit plus haut : l'association d'un oxyde avec le métal générateur et, en particulier, les premiers stades de l'oxydation d'un monocristal de cuivre. Le Dr Menzel à Tübingen a fait il y a quelques années un ensemble d'expériences à ce sujet qui prouvent la fécondité du principe. Une couche d'oxydule formée avec précaution et bien attenante partout donne un diagramme de Rayons X en même temps que le cuivre sous-jacent : ces diagrammes montrent que dans le réseau de l'oxydule qui est également cubique, les rangées les plus compactes d'atomes de cuivre correspondent aux rangées les plus compactes du cuivre sous-jacent ; la même zone sera donc prépondérante pour les deux réseaux. L'octaèdre recouvre l'octaèdre et toutes les directions de chaînes coïncident. En fait, il y a deux possibilités : ou bien les réseaux sont rigoureusement parallèles, ou bien placés de telle sorte que le passage d'une face de l'octaèdre à la face voisine soit inversé de sorte que la direction qui, dans le métal, conduit au pôle du cube, conduise dans l'oxyde à un autre pôle d'octaèdre. Le Dr Menzel a trouvé qu'en fait ces deux orientations se présentent : elles forment sur la sphère des domaines réguliers finement dessinés dont l'étendue dépend de la corrosion préalable du cristal de cuivre sous-jacent. Donc, en un pôle du cube du cristal de cuivre, on a quatre domaines correspondant aux positions antiparallèles de l'oxydule (*fig.* 17) qui, de leur côté, mettent bien en évidence les pôles octaédriques. Le fait curieux que l'oxydule dessine des surfaces ternaires d'octaèdre lorsqu'on le fait croître sur les surfaces quaternaires du cube d'un cristal de cuivre poli, avait été souvent signalé dans la littérature ; on en voit maintenant la raison.

Des observations cohérentes montrent encore, par exemple, que le réseau antiparallèle est soumis à une contrainte ; il s'incline de plus en plus de l'octaèdre vers le cube. Au voisinage du pôle (113) du support, la position correspond de nouveau à une bonne concordance des distances ; effectivement, ce pôle joue un rôle privilégié : en faisant varier d'une autre façon température et pression

d'oxygène, on peut faire apparaître, à la place de la couche cohérente d'oxydule, des individus isolés qui se groupent en cercles autour de ce pôle. (*fig.* 18) (E. Menzel und W. Stössel, 1954.)

13) Nous avons, à l'aide de quelques exemples, essayé de montrer l'intérêt qu'il y a à considérer la formation des cristaux d'un point de vue plus général, de ne pas se limiter dans la considération des éléments constitutifs possibles, ni se borner à la méthode d'observation astreinte aux faces principales, qui sont pourtant les caractères qui sautent aux yeux et paraissent offrir le point de départ le plus simple et le plus naturel.


a

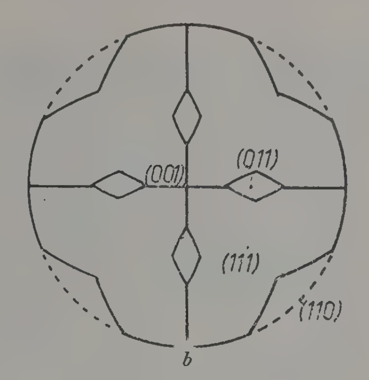


Fig. 17. — Domaines de l'orientation de l'oxydule sur le monocristal de Cu (E. Menzel).



Fig. 18. — Des petits cristaux d'oxydule dessinent des cercles autour du pôle (113) du monocristal de cuivre (E. Menzel et W. Stôssel).

Beaucoup plus que le point de départ, ces faces principales sont le point terminal du développement atteint lorsque la surface du réseau se trouve dans l'état de réactivité minimum. Le plus souvent la croissance s'arrête dès que ces faces sont terminées : telle est l'idée de base sur laquelle la théorie moléculaire de la croissance cristalline fait reposer la formation des faciès cristallins aux belles faces et aux arêtes acérées.

14) Depuis longtemps il nous paraissait souhaitable d'améliorer notre connaissance des phénomènes par l'observation dans le temps de la marche et des arrêts de la croissance correspondant à notre idée fondamentale. Pour isoler un phénomène aussi fin, il a paru nécessaire d'opérer sur des cristaux de très petites dimensions. Nous allons exposer pour conclure une série de recherches entreprises au cours de l'hiver dernier qui, à notre avis, atteint ce but. L'argent, grâce à la simplicité de son réseau, à son grand pouvoir de recristallisation, à sa monovalence stricte, nous a semblé particulièrement indiqué, d'autant plus qu'on le trouve natif à l'état naturel sous forme de « cheveux d'argent » et qu'on sait le faire croître par électrolyse sous forme de fils très fins. Pour éviter la concomitance de plusieurs processus, on doit se limiter à des sections conductrices et à des courants très faibles. Pour des fils d'argent de quelques microns de diamètre qu'on obtient en individus isolés avec un fil de Wollaston comme cathode pour un courant de 10^{-8} ampères, le courant se résoud en fluctuations. De tels fils ont une apparence particulièrement remarquable : ils conservent malgré des marches et de brusques changements de direction leur orientation cristallographique (*fig.* 19). Si, pendant un temps court, on fait passer un courant de 10^{-6} ampères, l'extrémité du fil devient polycristalline et on n'observe plus que des fluctuations statistiques très faibles.

A-t-on affaire ici à des arrêts de croissance correspondant à la terminaison d'un plan réticulaire ? Les quantités de matière correspondant à une série

de pointes de courant, à une impulsion, sont encore beaucoup plus grandes que celles qui seraient nécessaires pour recouvrir la section du fil avec un seul plan atomique — même les pointes de courant les plus fines correspondent encore à un nombre de

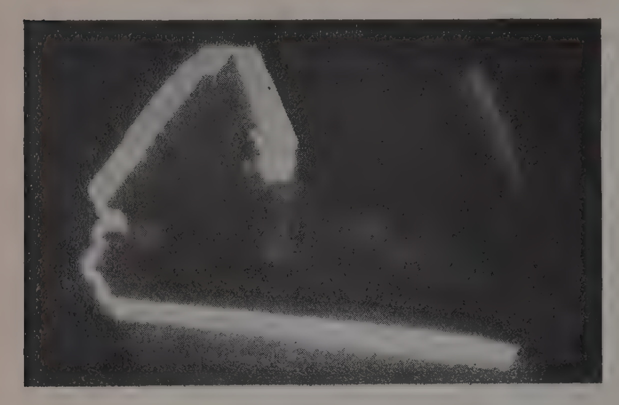


Fig. 19. — La conservation de l'orientation cristalline lors de la croissance des fils cristallins d'argent.

plans réticulaires trop grand d'une puissance de dix. Cela n'est pas surprenant, car cette nouvelle méthode d'observation doit, elle aussi, mettre d'abord en évidence les phénomènes les plus grossiers de ce domaine. Ce qu'on observe correspond aux processus qu'on peut voir optiquement : formation de gradins, de lamelles, plus hauts que l'épaisseur moléculaire. Ces gradins se forment probablement du fait que l'édification du réseau qui reprend rapidement après que l'empêchement à la croissance à été surmonté, s'accompagne facilement de défauts réticulaires qui empêchent les plans réticulaires de se parfaire. Ce n'est qu'après la formation d'un nombre assez grand de plans réticulaires que ces défauts sont relégués sur les bords et disparaissent, de telle sorte que le cristal peut se terminer alors par un faciès correct. Nous attendons avec un très vif intérêt les résultats d'une analyse plus fine de la marche du phénomène. Ces expériences constituent le travail de diplôme (presque terminé) de M. K. Walz, qui poursuivra ces recherches.

Le déroulement commun en avalanche de la croissance d'un ensemble assez peuplé, l'« autocatalyse des plans réticulaires » appartient aux phénomènes typiques basés sur l'identité des éléments constitutifs ; ces phénomènes sont propres à l'état cristallin. Nous avons essayé de mieux comprendre ces phénomènes et d'écarter quelques difficultés en opérant systématiquement. Dans la perspective de l'atomistique, la signification de ces phénomènes repose précisément sur le fait qu'ici intervient de façon fondamentale l'homéomérie, c'est-à-dire le fait que chaque individu est équivalent.

Manuscrit reçu le 4 octobre 1955.

LE PROBLÈME DES ÉTATS LIÉS ET LE MODÈLE D'INTERACTION NUCLÉAIRE PAR PAIRES DE MÉSONS (MODÈLE DE WENTZEL)

Par E. ARNOUS [1],
Institut Henri-Poincaré, Paris.

Sommaire. — Le modèle de Wentzel peut être traité sans approximation. Lorsque le rayon adopté pour la source étendue qui représente le nucléon est inférieur à $g^2/4\pi Mc^2$, il apparait des états liés qui sont, soit des états liés physiques (isobares du nucléon), soit des états pathologiques. L'existence des états liés physiques dépend essentiellement de la masse propre δM d'origine mésique du nucléon. Celle-ci n'est pas déterminée de façon univoque. Le procédé de renormalisation de Deser, Thirring et Goldberger suggère que

$$(\delta M)_{\mu=0} = \frac{g^2}{(2\pi)^3} \int \mathrm{d}\vec{k}\, u^2(k)/k^2, \qquad (a)$$

(u = fonction source). Mais il ne dit pas si (a) reste valable quand $\mu \neq 0$ ou si, par exemple,

$$\delta M = \frac{g^2}{(2\pi)^3} \int \mathrm{d}\vec{k}\, u^2(k)/(k^2 + \mu^2). \qquad (b)$$

Or (a) donne des états liés physiques ; (b) donne seulement des états pathologiques.

D'après les travaux récents de Pauli et Källèn [1], Thirring [2] et Enz [3], les seuls modèles actuellement connus en théorie quantique des champs qui soient exempts de propriétés pathologiques, sont des modèles où les électrons et les nucléons sont représentés par des sources étendues de rayons plus grands que $e^2/4\pi mc^2$ (rayon classique de l'électron) et $g^2/4\pi Mc^2$ respectivement.

Pour des sources plus petites, ou des sources ponctuelles (et sans doute aussi pour l'électrodynamique quantique [4]), les solutions exactes de l'équation de Schrödinger font apparaître en effet, après renormalisation, des états liés à comportement pathologique :

1) intervention de probabilités de transition négatives, avec le modèle de Lee [1] ;

2) absence d'état fondamental, c'est-à-dire spectre continu de masses, avec les modèles de Wentzel et de Kramers [2, 3].

L'intérêt particulier du modèle de Wentzél [5] vient de l'existence d'états liés qui, à première vue du moins, ne sont pas pathologiques. On sait, en effet, que de tels états pourraient représenter des isobares du nucléon (hypérons ?).

L'objet principal de cette étude est de montrer, sur ce modèle simple, que le caractère physique ou pathologique des états liés dépend essentiellement de la méthode choisie pour renormaliser la masse du nucléon. Celle-ci, en effet, n'est pas déterminée de façon univoque. Le procédé de renormalisation de Deser, Thirring et Goldberger [6], par exemple suggère que

$$(\delta M)_{\mu=0} = \frac{g^2}{(2\pi)^3} \int \frac{\mathrm{d}\vec{k}\, u^2(k)}{k^2}, \qquad (1)$$

où u est la fonction source. Mais il ne dit pas si (1) reste valable quand $\mu \neq 0$, ou si, par exemple

$$\delta M = \frac{g^2}{(2\pi)^3} \int \frac{\mathrm{d}\vec{k}\, u^2(k)}{k^2 + \mu^2}. \qquad (2)$$

Or (1) donne des états liés physiques et (2) donne seulement des états pathologiques. Cette sensibilité des états liés physiques à la renormalisation montre l'intérêt que présenterait l'extension, au modèle de Wentzel, de la méthode qui a permis à Enz de renormaliser le modèle de Kramers de façon univoque.

1. — Calcul du champ en représentation de Heisenberg, états liés.

— L'hamiltonien du modèle de Wentzel se compose de l'hamiltonien du champ mésique pseudoscalaire symétrique

$$H_0 = \frac{1}{2} \sum_{j=1}^{3} \int \mathrm{d}\vec{x} \left[\pi^2(\vec{x}) + (\vec{\nabla}\Phi_j(\vec{x}))^2 + \mu^2 \Phi_j^2(\vec{x})\right] \qquad (3)$$

et d'un hamiltonien d'interaction quadratique en Φ

$$H = \frac{g^2}{2M} \sum_{j=1}^{3} \int \mathrm{d}\vec{x}\, \mathrm{d}\vec{x}'\, U(\vec{x})\, \Phi_j(\vec{x})\, U(\vec{x}')\, \Phi_j(\vec{x}'). \qquad (4)$$

[1] Maître de Recherches au Centre National de la Recherche Scientifique, Paris.

Φ désigne le champ mésique, π le champ canoniquement conjugué, μ la masse mésique et g la constante de couplage. On a choisi les unités d'Heaviside et $\hbar = c = 1$. Le nucléon est représenté par une source étendue à *symétrie sphérique* placée à l'origine des coordonnées et définie par une fonction *réelle* $U(\vec{x})$ normée à 1.

$$\int U(\vec{x})\,\mathrm{d}\vec{x} = 1.$$

Enfin la « masse théorique » M du nucléon est reliée à la masse expérimentale par la relation

$$M + \delta M = M_{\exp},$$

où δM est la masse nucléaire dûe au champ mésique propre du nucléon (voir formules (32) et (33)). Comme δM est d'autant plus grand que le rayon de la source est plus petit (voir (36) et (40)), M devient négatif pour des sources quasi ponctuelles.

Nous allons calculer le champ mésique Φ en représentation de Heisenberg. Au paragraphe suivant, nous en déduirons les champs incidents et émergents $\Phi_{\text{in.}}$ et $\Phi_{\text{out.}}$ et la section efficace de diffusion. Connaissant la section efficace, nous pourrons au paragraphe 3 discuter les questions de renormalisation de la masse et d'existence des états liés.

Pour simplifier nous laisserons de côté l'indice j.

Dans l'espace des impulsions

$$\Phi(\vec{x}) = \left(\frac{1}{2\pi}\right)^{3/2} \int \mathrm{d}\vec{k}\, e^{i\vec{k}.\vec{x}}\, q(\vec{k}) \tag{5}$$

$$\pi(\vec{x}) = \left(\frac{1}{2\pi}\right)^{3/2} \int \mathrm{d}\vec{k}\, e^{-i\vec{k}.\vec{x}}\, p(\vec{k}) \tag{6}$$

$$[p(\vec{k}), q(\vec{k}')] = -i\delta(\vec{k} - \vec{k}')$$

$$p^*(\vec{k}) = p(-\vec{k}) \quad , \quad q^*(\vec{k}) = q(-\vec{k}) \tag{7}$$

$$U(\vec{x}) = \left(\frac{1}{2\pi}\right)^{3} \int \mathrm{d}\vec{k}\, e^{i\vec{k}.\vec{x}}\, u(\vec{k})$$

$$H_0 = \frac{1}{2} \int \mathrm{d}\vec{k}\,\big(p(\vec{k})\,p^*(\vec{k}) + \omega_k^2\, q^*(\vec{k})\,q(\vec{k})\big) \tag{8}$$

$$H = \frac{g'^2}{M} \int \mathrm{d}\vec{k}\,\mathrm{d}\vec{k}'\, u^*(k)\,u(k')\,q^*(\vec{k})\,q(\vec{k}') \tag{9}$$

où

$$k = |\vec{k}| \qquad \omega_k^2 = \mu^2 + k^2$$

$$u(0) = 1 \qquad u(\vec{k}) = u^*(\vec{k}) = u(k)$$

$$g^2 = 2g'^2(2\pi)^3.$$

Les relations (7) expriment que Φ et π sont réels.

Pour calculer le champ Φ en représentation de Heisenberg, nous devons calculer maintenant

$$q(\vec{k}, t) = e^{it(H_0+H)}\, q(\vec{k})\, e^{-it(H_0+H)} \tag{10}$$

$$= q(\vec{k}) + it[H_0 + H, q(\vec{k})] + \frac{i^2t^2}{2}[H_0 + H, [H_0 + H, q(\vec{k})]] + \ldots$$

Or

$$[H_0 + H, q(\vec{k})] = -ip^*(\vec{k})$$

$$[H_0 + H, -ip^*(\vec{k})] = \int \mathrm{d}\vec{k}'\,\Gamma(\vec{k}, \vec{k}')\,q(\vec{k}') \equiv \Gamma q,$$

où l'on a posé

$$\Gamma(\vec{k}, \vec{k}') = \omega_k^2\,\delta(\vec{k} - \vec{k}') + 2\frac{g'^2}{M}\,u(k)\,u(k'). \tag{11}$$

On a donc

$$q(\vec{k}, t) = q - itip^* + \frac{i^2t^2}{2}\Gamma q - \frac{i^3t^3}{3!}\Gamma ip^* + \frac{i^4t^4}{4!}\Gamma^2 q - \ldots$$

Cette expression peut être sommée facilement. Supposons, en effet, que l'on connaisse un système complet de solutions de l'équation intégrale

$$\int \mathrm{d}\vec{k}''\,\Gamma(\vec{k}, \vec{k}'')\,\xi(\vec{k}'', \vec{k}') = \xi(\vec{k}, \vec{k}')\,\Omega_{k'}^2, \tag{12}$$

c'est-à-dire un système de solutions vérifiant la condition de fermeture

$$\int \mathrm{d}\vec{k}''\,\xi(\vec{k}, \vec{k}'')\,\xi^+(\vec{k}'', \vec{k}') = \delta(\vec{k} - \vec{k}'), \tag{13}$$

où ξ^+ désigne l'hermitien conjugué de ξ

$$\xi^+(\vec{k}, \vec{k}') = \xi^*(\vec{k}', \vec{k}).$$

Alors, on pourra écrire, par exemple

$$\Gamma^2 q = \Gamma\Gamma\xi\xi^+ q = \Gamma\xi\Omega^2\xi^+ q = \xi\Omega^4\xi^+ q$$

et l'on aura

$$q(\vec{k}, t) = \xi\cos\Omega t\,\xi^+ q + \xi\,\frac{\sin\Omega t}{\Omega}\,\xi^+ p^*. \tag{14}$$

Cherchons donc les solutions de (12), c'est-à-dire de

$$(\Omega_{k'}^2 - \omega_k^2)\,\xi(\vec{k}, \vec{k}') = \frac{2g'^2}{M}\int \mathrm{d}\vec{k}''\,u(k)\,u(k'')\,\xi(\vec{k}'', \vec{k}').$$

Elles sont de deux types. Le type (A) [2].

$$(\mathrm{A}) \begin{cases} \xi_{\mathrm{A}\pm}(\vec{k}, \vec{k}') = \delta(\vec{k} - \vec{k}') + \dfrac{2g'^2}{M}\,\dfrac{u(k)\,u(k')}{(k'^2 - k^2 \pm i\varepsilon)\,\Delta_\pm(k'^2)} \\ \Omega_{\mathrm{A}}^2(k') = \mu^2 + k'^2 = \omega_{k'}^2, \end{cases}$$

[2] Les solutions adoptées par Morpurgo et Touschek [7] s'obtiennent en remplaçant dans (A) $1/(k'^2 - k^2 \pm i\varepsilon)$ par la valeur principale de $1/(k'^2 - k^2)$ et $\Delta_\pm$ par Δ. Ces solutions sont mal adaptées au problème de la diffusion, parce qu'elles conduisent à une représentation par ondes stationnaires et à des difficultés relatives aux conditions d'orthogonalité $\xi^+\xi = 1$ (voir Klein et McCormick [8], appendice A et Enz [3] formules 5,44 et suivantes).

où

$$\Delta_{\pm}(k'^2) = 1 + \frac{2g'^2}{M}\int \frac{\mathrm{d}\vec{k}''\, u^2(k'')}{k''^2 - k'^2 \mp i\varepsilon} = \Delta(k'^2) \pm 4\pi^2 i \frac{g'^2}{M} k' u^2(k') \quad (15)$$

$$\Delta(k'^2) = 1 + \frac{2g'^2}{M}\int \frac{\mathrm{d}\vec{k}''\, u^2(k'')}{k''^2 - k'^2},$$

et le type (B)

$$\text{(B)} \quad \begin{cases} \xi_B(\vec{k}, k') = \dfrac{u(k)\, C_{k'}}{k^2 + k'^2} \\ \Omega_B^2(k') = \mu^2 - k'^2 \end{cases}$$

où k' est racine de l'équation

$$\Delta(-k'^2) \equiv 1 + \frac{2g'^2}{M}\int \frac{\mathrm{d}\vec{k}''\, u^2(k'')}{k''^2 + k'^2} = 0 \quad (16)$$

et $C_{k'}$ un facteur de normalisation ($\xi_B^+ \xi_B = 1$). Dans ces formules $\pm i\varepsilon$ indique qu'il s'agit de fonctions $\delta_{\pm}$.

Étudions l'équation (16). Il est clair qu'elle n'a de solution que si $M < 0$. Or, s'il en est ainsi, $\mathrm{d}\,\Delta(-k'^2)/\mathrm{d}k'^2$ est positif et, par suite, $\Delta(-k'^2)$ est une fonction croissante de k'^2. Comme Δ n'est pas discontinue, de deux choses l'une : ou bien (16) n'a pas de solution du tout, ou bien elle en a une seule. Supposons qu'elle ait une solution ; appelons la $\varkappa^2$, et posons $\varpi = \sqrt{\mu^2 - \varkappa^2}$. Deux cas peuvent se présenter : ou bien $\varkappa^2 < \mu^2$, ou bien $\varkappa^2 > \mu^2$. Dans le premier cas ϖ est réel, dans le second il est imaginaire pur.

Par exemple, si

$$u^2(\vec{k}) = \frac{1}{1 + (rk)^2}, \quad (17)$$

r étant le rayon de la source, (16) peut être calculé explicitement.

On trouve

$$\Delta(-k'^2) \equiv 1 + \frac{g^2}{4\pi Mr(1 + rk')} = 0, \quad (18)$$

et l'on a une racine si

$$\varkappa = -\frac{1}{r}\left(1 + \frac{g^2}{4\pi Mr}\right)$$

est positif.

Comme δM et, par suite, M sont des fonctions de r (voir (32), (33), (36) et (40)), la position de $\varkappa^2$ par rapport à μ^2 dépend de la valeur du rayon nucléaire. Nous verrons ceci de plus près au paragraphe 3, quand nous aurons traité de la renormalisation de la masse.

Pour l'instant, supposons que nous ayons choisi r de telle sorte qu'il y ait seulement des états liés physiques. Les conditions de fermeture (formule (13))

$$\xi_{A\pm}\xi_{A\pm}^+ + \xi_B \xi_B^+ = 1$$

sont alors vérifiées, ainsi que l'a montré Thirring [2], et, par suite, (14) est le champ en représentation de Heisenberg. Nous voyons qu'il se décompose en deux parties :

$$q_A(\vec{k}, t) = \xi_{A\pm} \cos \omega t\, \xi_{A\pm}^+ q + \xi_{A\pm} \frac{\sin \omega t}{\omega} \xi_{A\pm}^+ p^* \quad (19)$$

et

$$q_B(\vec{k}, t) = \xi_B \cos \varpi t\, \xi_B^+ q + \xi_B \frac{\sin \varpi t}{\varpi} \xi_B^+ p^*, \quad (20)$$

où $\varpi^2 = \mu^2 - \varkappa^2$. Si r avait été choisi de telle sorte que $\varkappa^2 > \mu^2$, les sinus et cosinus auraient augmenté indéfiniment avec t et le champ aurait été pathologique.

Dans q_A on peut prendre indifféremment les solutions ξ_+ ou ξ_-. On montre en effet (cf. [3] formule 5,28) que

$$\xi_+ f(\omega)\, \xi_+^+ = \xi_- f(\omega)\, \xi_-^+. \quad (21)$$

C'est une conséquence immédiate des conditions de fermeture, de $\xi_B^+ \xi_B = 1$ et du fait que la matrice s commute avec ω (voir formule (28)). Choisissons, par exemple, la solution ξ_+.

2. — **Champs incidents et émergents, section efficace de diffusion.** — Le calcul des champs incidents et émergents est alors immédiat. Ce sont, en effet, par définition, des champs dont la variation temporelle est celle des « champs libres »

$$q_{\substack{\text{in.}\\\text{out.}}}(\vec{x}, t) = \left(\frac{1}{2\pi}\right)^{3/2} \int \mathrm{d}\vec{k}\, e^{i\vec{k}\cdot\vec{x}} \left(q_{+\substack{\text{in.}\\\text{out.}}}(\vec{k})\, e^{-i\omega_k t} + q_{-\substack{\text{in.}\\\text{out.}}}(\vec{k})\, e^{i\omega_k t}\right). \quad (22)$$

et qui coïncident avec le champ en représentation de Heisenberg pour $t = \mp \infty$.

On a donc par exemple :

$$q_{+in.}(\vec{k}) = \lim_{T\to\infty} e^{-i\omega T} q(\vec{k}, -T)$$
$$= \lim_{T\to\infty} e^{-i\omega T}\left(\xi_{A+} \cos \omega T\, \xi_{A+}^+ q - \xi_{A+} \frac{\sin \omega T}{\omega} \xi_{A+}^+ p^* + \xi_B \cos \varpi T\, \xi_B^+ q - \xi_B \frac{\sin \varpi T}{\varpi} \xi_B^+ p^*\right). \quad (23)$$

On voit de suite que les solutions ξ_B n'apportent à $q_{+in.}$ aucune contribution, car $\omega_k - \varpi$ ne peut jamais s'annuler et, par suite

$$\lim_{T\to\infty} e^{-iT(\omega_k \pm \varpi)} = 0.$$

Il suffit donc de considérer les solutions ξ_A. Celles-ci se décomposent en deux parties : $\delta(\vec{k} - \vec{k}')$ et le terme en g'^2. $\delta(\vec{k} - \vec{k}')$ donne

$$\frac{1}{2}(\xi_+^+ q + i\omega^{-1} \xi_+^+ p^*).$$

Quant au terme en g'^2 il ne donne aucune contribution, car

$$\lim_{T\to\infty} \frac{e^{-iT(\omega_k-\omega_{k'})}}{\omega'^2-\omega^2+i\varepsilon} = 0. \qquad (24)$$

Faisons de même pour $q_{+\text{out.}}$.

$$q_{+\text{out.}}(\vec{k}) = \lim_{T\to\infty} e^{i\omega T}\, q(\vec{k}, T). \qquad (25)$$

Les états B ne donnent toujours aucune contribution, et le terme $\delta(\vec{k}-\vec{k'})$ donne

$$\frac{1}{2}(\xi_+^+ q + i\omega^{-1}\xi_+^+ p^*).$$

La contribution du terme en g'^2 se calcule en remarquant que

$$\lim_{T\to\infty} \frac{e^{iT(\omega_k-\omega_{k'})}}{\omega'^2-\omega^2+i\varepsilon} = -2\pi i \frac{\delta(\omega_k-\omega_{k'})}{2\omega}. \qquad (26)$$

On trouve finalement

$$q_{+\text{out.}} = S\, q_{+\text{in.}}, \qquad (27)$$

avec

$$S(\vec{k}, \vec{k'}) = \delta(\vec{k}-\vec{k'}) - 2\pi i \frac{g'^2}{M} \frac{u(k)\, u(k')\, \delta(\omega_k-\omega_{k'})}{\omega \Delta_+(k'^2)}. \qquad (28)$$

C'est la « partie à une particule » de la matrice S. On verrait de même que

$$q_{-\text{in.}} = \frac{1}{2}(\xi_-^+ q - i\omega^{-1}\xi_-^+ p^*), \qquad (29)$$

$$q_{-\text{out.}} = S^+ q_{-\text{in.}}.$$

De la matrice S, on déduit immédiatement la probabilité de transition par unité de temps :

$$\mathcal{P} = 2\pi\,\delta(\omega_0-\omega_1)\left[\frac{g'^2}{M}\frac{u(\vec{k_0})\, u(\vec{k_1})}{\omega_0\, \Delta(k_0^2)}\right]^2. \qquad (30)$$

On voit que le résultat ne diffère de l'approximation de Born que par la présence de

$$\Delta(k_0^2) = 1 + \frac{2g'^2}{M}\int d\vec{k}\, \frac{u^2(\vec{k})}{\omega_k^2-\omega_0^2}.$$

Si $\Delta(k_0^2) = 0$ a une racine, on a une résonance. Avec la fonction source (17), celle-ci a lieu pour $k_0^2 = \varkappa/r$.

3. — **Renormalisation de la masse et problème de l'existence des états liés.** — Pour renormaliser, il faut d'abord se rappeler que, dans le cas du modèle de Kramers (électron non relativiste étendu + approximation dipolaire), la renormalisation de la masse peut être définie d'une façon *univoque* [3] : On chasse les termes d'interaction linéaires de l'hamiltonien $(\vec{p}-e\vec{A})^2/2M$ et l'on obtient un facteur de renormalisation pour $p^2/2M$. On trouve alors

$$\delta M = \frac{e^2}{(2\pi)^3}\int d\vec{k}\, u^2(\vec{k})/k^2, \qquad (31)$$

c'est-à-dire l'expression de la self-énergie, calculée au second ordre en e par calcul de perturbation. (La charge n'a pas à être renormalisée, parce que, dans une théorie où l'électron (ou le nucléon) est traité d'une manière non relativiste, il n'y a pas de polarisation du vide.)

Malheureusement, la méthode d'Enz n'a pas été étendue, jusqu'ici, aux » photons lourds » ou au champ mésique. Nous ne disposons donc d'aucune méthode de renormalisation univoque pour le modèle de Wentzel.

Mais nous pouvons essayer d'utiliser le procédé qui a permis à Deser, Thirring et Goldberger de renormaliser la constante de couplage et qui a été partiellement justifié pour le couplage γ^5. Il suffit en effet de l'énoncer ainsi : δM doit être choisi de telle sorte que la section efficace de diffusion (30) se réduise à l'approximation de Born pour des énergies initiales $k_0 \to 0$. On trouve ainsi pour δM la même expression (31) que pour le modèle de Kramers (au remplacement près de e par g).

Mais le point important est le suivant : le procédé de Thirring n'est valable qu'à la limite $\mu\to 0$, de telle sorte, qu'en réalité, il nous suggère seulement que

$$(\delta M)_{\mu=0} = 2g'^2\int d\vec{k}\, u^2(\vec{k})/k^2. \qquad (32)$$

Or, la transposition mésique exacte de (31) est

$$\delta M = 2g'^2\int d\vec{k}\, u^2(\vec{k})/(k^2+\mu^2), \qquad (33)$$

puisque c'est la self-énergie calculée au second ordre en g. L'expression correcte de la masse propre semble donc être (33) et non (32). Le fait suivant semble le confirmer. Avec le choix (33), (15) prend la forme

$$M\Delta(k_0^2) = M_{\text{exp}}\left[1 + 2g'^2\frac{\mu}{M_{\text{exp}}}\left(1+\frac{k_0^2}{\mu^2}\right)\frac{d\vec{k}\, u^2(\vec{k}\mu)}{(k^2+1)\left(k^2-\frac{k_0^2}{\mu^2}\right)}\right]. \qquad (34)$$

Si l'on porte alors (34) dans (30), on trouve à la limite $k_0\to 0$, en plus de l'approximation de Born, des corrections en μ/M_{exp}. Or c'est bien ce que l'on doit trouver si l'on compare ce résultat à ce que donne le calcul de perturbation pour le couplage γ^5.

Le choix entre (32) et (33) n'est pas un problème purement académique. En effet, avec (33), (16) devient

$$M\Delta(-k'^2) = M_{\text{exp}} + 2g'^2\int \frac{d\vec{k}\, u^2(\vec{k})\,(\mu^2-k'^2)}{(k^2+k'^2)(k^2+\mu^2)} = 0, \qquad (35)$$

et *il n'y a pas de racine* $\varkappa < \mu$; autrement dit, *il n'y a pas d'états liés physiques* et les états (A) à eux seuls forment un système complet. Si l'on prend la fonction source (17), par exemple, (33) nous donne

$$\delta M = \frac{g^2}{4\pi r(1 + \mu r)}, \tag{36}$$

et

$$\varkappa = \frac{1 + \mu r_0 + \mu r}{r_0 - r - \mu r^2}$$

où

$$r_0 = g^2/4\pi M_{\text{exp}}.$$

Dans ces conditions $\varkappa$ n'est positif que si

$$r < \frac{\sqrt{1 + 4\mu r_0} - 1}{2\mu} = R. \tag{37}$$

mais alors $\varkappa > \mu$; on a seulement des états liés pathologiques ; la théorie est pathologique pour $r \to 0$. Pour r = R, la probabilité de transition par unité de temps est

$$\mathcal{P} = \frac{\delta(\omega_0 - \omega_1)}{\pi\omega_0^2} \frac{r_0^2}{1 + 2\mu r_0 + 2k_0^2 r_0^2 + \sqrt{1 + 4\mu r_0}}. \tag{38}$$

On voit qu'elle diffère de l'approximation de Born dès que $r_0 \sim \hbar/\mu c$, c'est-à-dire dès que $g^2/4\pi hc \sim M/\mu$.

Avec le choix (32), par contre,

$$M\Delta(-k'^2) \equiv M_{\text{exp}} - 2g'^2 \int \frac{d\vec{k}\, u^2(\vec{k})\, k'^2}{k^2(k^2 + k'^2)} = 0. \tag{39}$$

On a une racine $\varkappa < \mu$ et, par suite, des états liés physiques. Si l'on prend, par exemple, la fonction source (17), on trouve

$$\delta M = g^2/4\pi r \tag{40}$$

et

$$\varkappa = 1/(r_0 - r).$$

On a des états liés physiques quand

$$0 < r < r_0 - \frac{\hbar}{\mu c}, \tag{41}$$

et la théorie n'est plus pathologique à la limite $r \to 0$.

Ainsi, l'existence d'états liés physiques dépend essentiellement de la renormalisation de la masse et, tant que l'on ne sait pas déterminer δM d'une manière univoque, il est impossible de savoir si de tels états interviennent effectivement.

En terminant, je voudrais remrcier MM. Thirring et Ch. Enz de m'avoir communiqué leurs résultats avant publication et des fructueuses discussions que nous avons eues pendant mon séjour à Zürich. Je remercie vivement M. le Pr W. Heitler pour ses critiques et pour l'hospitalité qu'il m'a accordée à l'Institut de Physique de l'Université de Zürich. Je remercie enfin le Centre National de la Recherche Scientifique, dont le soutien m'a permis de réaliser ce travail.

Manuscrit reçu le 21 octobre 1955.

BIBLIOGRAPHIE

[1] Pauli (W.) et Källèn (G.), à paraître dans *Det. Kgl. dansk. Vid. Selskab.*

[2] Thirring (W.), à paraître aux *Helv. phys. Acta.*

[3] Enz (Ch.), Thèse Zürich, à paraître aux *Helv. phys. Acta.*

[4] Landau (L.), et Pomerantschuk (I.), à paraître dans *Det. Kgl. dansk. Vid. Selskab.*

[5] Wentzel (G.), *Helv. phys. Acta.*, 1942, **15**, p. 111.

[6] Deser (S.), Thirring (W.) et Goldberger (M. L), *Phys. Rev.*, 1954, **94**, 711.

[7] Morpurgo (G.) et Touschek (B. F.), *Nuovo Cimento*, 1953, **10**, 1681.

[8] Klein (A.) et McCormick (B. H.), *Phys. Rev.*, 1955, **98**, 1428.

SPECTROGRAPHE MAGNÉTIQUE AVEC PRÉ-ACCÉLÉRATION POUR L'ÉTUDE D'ÉLECTRONS DE FAIBLE ÉNERGIE

Par Salomon ROSENBLUM, José SANT'ANA DIONISIO et Manuel VALADARES,
Laboratoire du Grand Aimant-Permanent de Bellevue.

Sommaire. — On décrit un spectrographe magnétique à 180° comportant un dispositif électrique permettant l'accélération des électrons au voisinage de la source. On discute l'intérêt de cette méthode pour la détection des électrons de faible énergie par émulsion photographique et on présente les résultats obtenus avec des sources de dépôt actif de thoron et d'américium 241.

Introduction. — Au cours d'expériences réalisées ces dernières années au Laboratoire du Grand Aimant-Permanent de Bellevue concernant les spectres d'électrons de conversion, nous avons été parfois obligés de faire des poses d'un mois et même 45 jours. Il est évident que si on trouvait une méthode expérimentale qui permette de réduire le temps de pose, ne serait-ce que d'un facteur 2, on obtiendrait un résultat appréciable. On doit ajouter que nos recherches concernant les électrons de conversion se sont poursuivies surtout dans le domaine des faibles énergies, c'est-à-dire entre 10 et 100 keV ; ceci est dû au fait que ces recherches ont été menées en étroite liaison avec l'étude de la structure fine des spectres α et on sait que les premiers niveaux de ces spectres peuvent donner lieu à des électrons de conversion de faible énergie. Or, dans ce domaine d'énergie, le noircissement produit sur le film ou la plaque photographique de sensibilité élevée (1) décroît très vite quand l'énergie des électrons décroît ; ceci présente deux inconvénients ; le temps de pose nécessaire pour les faibles énergies croît démesurément et la comparaison entre les intensités des raies de différentes énergies devient très difficile.

Placés devant la difficulté résultant de la décroissance rapide de l'action photographique des électrons en fonction de l'énergie, il était naturel de chercher à réduire cet inconvénient en accélérant les électrons de conversion. On revenait ainsi à une méthode qui avait été suggérée dès 1937 par S. Rosenblum et M. Guillot [1] et qui a été réalisée expérimentalement pour la première fois — à notre connaissance — par Madsen [2] dans la période de 1938 à 1941. Cet auteur a étudié et construit un spectromètre magnétique à 180° capable d'accélérer des électrons après leur focalisation (post-accélération).

La tension d'accélération était appliquée entre le plan de focalisation des électrons (fente de définition) et le plan de la fente d'entrée du compteur G. M. Dans ce cas, l'accélération était destinée à permettre aux électrons de faible énergie de traverser la fenêtre du compteur.

Par la suite plusieurs chercheurs ont appliqué la même méthode à l'étude des électrons de conversion et du spectre continu de faible énergie. Ainsi, Langer et Cook [3] employaient dans leur spectromètre à haute résolution (champ magnétique inhomogène) un champ électrique accélérateur pour l'étude des électrons de faible énergie ; le champ était placé comme dans le spectromètre de Madsen à l'entrée du compteur. Le même type de post-accélération a été employé dans des spectromètres à lentille magnétique par Agnew et Anderson [4], [5] et Butt [6], [7].

Pour éviter les inconvénients d'un champ électrique au voisinage du compteur Novakov [8] et Chang et Cook [9], [10] ont appliqué le champ électrique accélérateur au voisinage de la source (pré-accélération).

Contrairement à ces auteurs, nous voulions employer comme détecteur la plaque photographique. Dans ce cas, il nous a paru plus simple de faire l'accélération du côté source, c'est-à-dire de faire la pré-accélération.

Appareillage. — Le spectrographe qu'on a employé est du type classique semi-circulaire à focalisation simple et le champ magnétique qui produit la déviation des électrons est dû à un aimant-permanent.

Dans la figure 1 on voit cet aimant-permanent et, au centre, la boîte à vide dans laquelle rentre le spectrographe ; les parois supérieure et inférieure de cette boîte sont formées de deux plaques de fer qui constituent les pièces polaires de l'aimant. En contact avec ces plaques on dispose des barreaux aimantés et on ferme le circuit magnétique par quatre plaques de fer placées à l'extérieur. On peut varier l'intensité du champ magnétique à l'intérieur de la boîte en écartant ou en approchant ces plaques extérieures, c'est-à-dire en créant des

(1) On a essayé plusieurs films et plaques photographiques et on a choisi finalement le film Ilfex. Toutes les considérations suivantes s'appliquent à ce film pour le développement duquel on a employé le révélateur Ilford P Q X — 1 et le fixateur Hypam.

entrefers variables parallèles à l'entrefer d'utilisation. Ces entrefers variables correspondent dans la figure 1 à l'emplacement des plaques de bois. L'entrefer d'utilisation a une épaisseur de 70 mm et la surface des pièces polaires est de (315 × 465) mm².

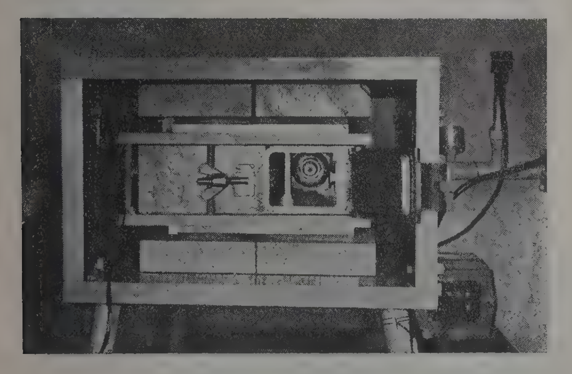


Fig. 1. — L'aimant-permanent et la boîte à vide.

Au fond de la boîte on aperçoit une électrode isolée par laquelle est conduite à l'intérieur de la boîte la haute tension. A gauche de l'électrode on voit un volet métallique qui arrête le rayonnement émis par la source jusqu'à ce que le vide dans la boîte soit descendu à environ 10^{-4}mm de mercure. A droite de l'électrode, fixé sur la paroi latérale de la boîte, on voit le rail sur lequel glisse le spectrographe.

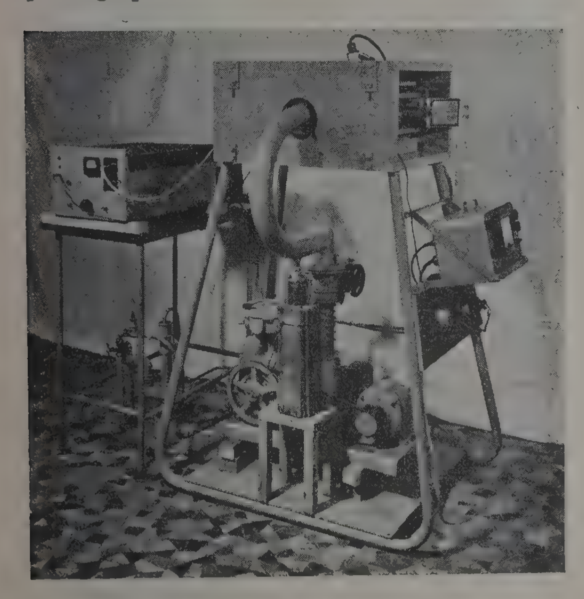


Fig. 2. — Ensemble de l'appareillage.

La figure 2 nous montre une vue d'ensemble de l'aimant, de la haute tension et de l'installation de vide (pompes et mesure). On voit encore l'extrémité du spectrographe qui n'est pas engagé à fond dans la boîte.

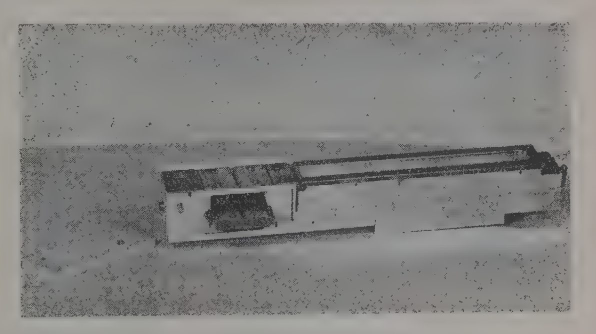


Fig. 3. — Le spectrographe.

Le spectrographe est représenté dans la figure 3. Il est essentiellement constitué de deux parties : une partie isolée, en matériel céramique (stéatite comprimée Isolantite N. H. F.), où rentre le porte-source et une autre partie métallique qui sert de support au système de la fente supérieure et du porte-film. La partie métallique est reliée à la boîte par l'intermédiaire du rail sur lequel glisse le spectrographe et l'ensemble est au potentiel de la terre. A gauche du spectrographe on aperçoit la pièce métallique qui établit le contact électrique entre l'électrode, visible dans la figure 1, et le porte-source. Celui-ci peut ainsi être porté à une haute tension négative ; les électrons qui sortent de la source sont par conséquent soumis à un champ électrique accélérateur dans l'espace compris entre le porte-source et le système de plaques métalliques qui délimitent la fente supérieure.

Pour pouvoir apprécier dans quelle mesure l'accélération introduisait une déformation des raies, nous avons fait l'essai de l'appareil à l'aide d'un spectre de raies d'électrons de conversion bien connu, celui du dépôt actif du thoron.

On a préparé les sources de dépôt actif en activant, sous tension, dans une atmosphère de thoron des plaques de verre métallisé (épaisseur d'aluminium : 25 à 100 $\mu g/cm^2$).

Dans une première étude nous avons employé un champ magnétique de 168 Œ et, dans ces conditions de dispersion, l'examen au microphotomètre des raies A, B, F, I de ce spectre n'a permis de déceler aucune modification de la forme des raies due à l'accélération. Par ailleurs, on a pu déterminer le gain qu'on obtient en ce qui concerne le noircissement lorsqu'on accélère les électrons. Par exemple : pour la raie F (énergie 148 keV) l'accélération de 10 kV réduit le temps de pose de 10 % ; le gain est évidemment faible, mais déjà pour la raie A (énergie de 25 keV) la même accélération de 10 kV permet de réduire le temps de pose de 50 %. Par conséquent, pour l'étude des raies d'électrons de

conversion dans ce domaine d'énergie de 25 keV l'accélération permet, comme on se le proposait, de réduire les temps de pose, par exemple de 1 mois à 2 semaines.

Dans ces expériences la dispersion dans la région de 25 keV était de 0,78 keV par mm. Nous avons cru utile de réduire le champ magnétique pour pouvoir non seulement augmenter la dispersion mais encore étudier l'effet de l'accélération au-dessous de 25 keV.

En employant un champ magnétique plus faible (74 Œ) on observe sur le cliché, lorsqu'on accélère les électrons, outre les raies A et B et les raies Auger correspondant au niveau *K* (énergie environ 60 keV), les raies Auger de la couche *L* (énergie de 7 à 13 keV), une bande cannelée correspondant aux raies Auger *M* (énergie au-dessous de 3 keV) et une bande étroite de très faible énergie correspondant aux raies Auger des niveaux extérieurs. On descend ainsi, dans l'analyse du spectre, pratiquement jusqu'à l'énergie zéro.

Pour voir si au-dessous de 25 keV le pouvoir séparateur n'est pas diminué du fait de l'accélération, on a affaibli encore le champ magnétique (57 Œ).

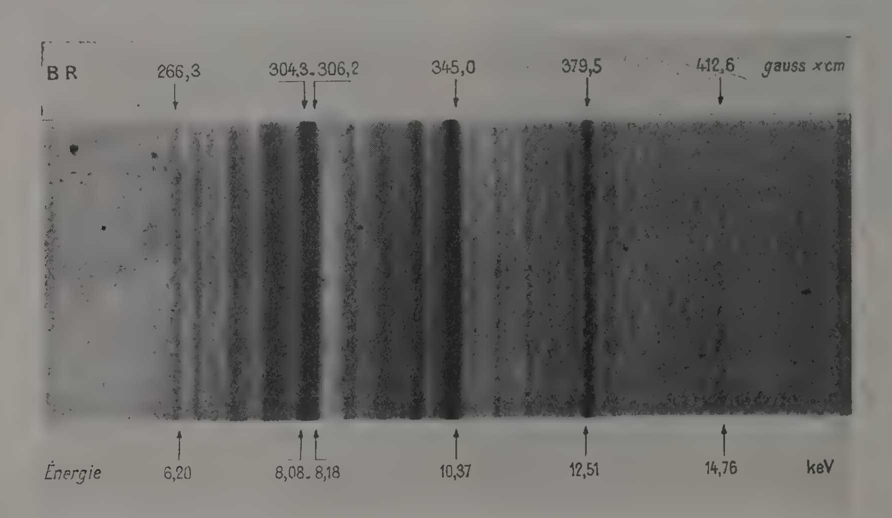


Fig. 4. — Spectre Auger (niveaux *L*) du dépôt actif du thoron (cliché original agrandi 3 fois).
Conditions d'expérience : champ magnétique : 56,91 Œ ; tension d'accélération : 9,66 kV.

Dans ces conditions de plus grande dispersion (0,26 keV par mm dans la région de 25 keV) nous nous sommes attachés à l'étude du doublet AA_1 du spectre du dépôt actif du thoron ; ce doublet est formé par deux raies séparées de 130 eV. Visuellement le doublet est aussi net avec accélération (pourvu que la tension reste bien stable) que sans accélération.

Nous reviendrons par la suite sur l'importance de l'accélération en ce qui concerne la réduction du temps de pose dans la région de 10 keV.

Spectre de raies de basse énergie du dépôt actif du thoron et de l'americium 241. — Butt, en employant un spectromètre à lentille magnétique avec accélération à l'entrée du compteur, a réalisé une étude détaillée [6] du spectre Auger L émis par le dépôt actif du thoron. Il nous a paru intéressant de refaire cette étude dans le but de voir dans quelle mesure l'emploi du film photographique comme détecteur permettrait de pousser plus loin la connaissance de ce spectre. La figure 4 reproduit, agrandit trois fois, la région du spectre Auger *L* dans un des clichés obtenus avec les électrons de faible énergie du dépôt actif du thoron.

Sur le tableau I nous comparons nos résultats à ceux de Butt et à ceux plus anciens et sans accélération de Black [11] et Flammersfeld [12]. En ce qui concerne les énergies l'accord est tout à fait satisfaisant entre les résultats des deux recherches, mais nous avons pu observer un certain nombre de raies faibles qui avaient échappé à Butt. Nous n'avons pas essayé de classer les différentes raies Auger parce qu'il s'agit d'une source complexe de Th ($B + C + C'$ ....) ; une étude postérieure de comparaison de ce spectre Auger avec les spectres émis au cours d'autres transmutations qui conduisent à des éléments de numéro atomique compris entre 81 et 84 permettra de réaliser cette attribution d'une façon moins aléatoire.

Ayant fait cette étude avec des radioéléments de période relativement courte (10,6 heures pour le Th *B*) et des sources intenses (quelques millicuries), nous nous sommes demandé si la méthode pouvait apporter encore des résultats intéressants lorsqu'on

TABLEAU I

SPECTRE DU DÉPÔT ACTIF DU THORON.

BLACK	FLAMMERSFELD	BUTT (POST-ACCÉLÉRATION)	NOUVELLES VALEURS (PRÉ-ACCÉLÉRATION)	
			f	14,76 keV
			t. f.	14,43
			bande t. f.	14,23-13,51
			t. f.	13,24
			f.	12,95
			f.	12,78
12,69 keV		12,62 keV	F	12,51
12,44	10,45 keV	12,26	f	12,27
			f	11,87
			m	11,53
			f	11,27
			f	11,16
			m	11,01
			f	10,79
			m	10,63
			t. F.	10,37
10,45	9,7	10,39	F	10,28
			t. f.	10,07
9,82	8,7	9,82	F	9,77
			f	9,53
			m	9,40
			m	9,22
8,47			m	8,82
8,11	7,0	8,10 ± 0,05	F	8,18
			t. F.	8,08
7,53		7,55 ± 0,05	bande m	7,73-7,43
			t. f.	7,19
7,06		7,10	m	7,00
		6,71	t. f.	6,69
6,46			f	6,47
			f	6,20
			bande m	3,6-1,0

Note. — La raie de 8,10 ± 0,05 keV observée par Butt correspond au doublet 8,18 (raie forte) et 8,08 (raie très forte) keV présent sur nos clichés.

TABLEAU II

SPECTRE DE ^{241}Am ⟶ ^{237}Np

	MILSTED, ROSENBLUM ET VALADARES	JAFFE, PASSELL BROWNE ET PERLMAN	BARANOV ET SHLYAGIN	NOUVELLES VALEURS (PRÉ-ACCÉLÉRATION)
F	21,77 keV	21,8 keV	21,78 keV	21,79 keV
F	20,92	20,8	20,98	20,92
m	20,66		20,60	20,65
t. f.	17,68 (?)			17,55
f.	16,78			16,88
t. f.	—			16,34
m	15,52		15,64	15,53
f	14,75			14,72
m	13,89			13,89
m	12,98			13,03
m	12,20			12,32
m	11,56	11,5	11,60	11,56
m	10,70	10,6	10,75	10,72
m	9,93			9,94
m				9,22
m			8,75	8,64
t. f.				7,53
m			4,85	4,72
f			4,0	3,83
m				2,88
bande				(début d'une bande qui se prolonge vers les faibles énergies.)

Note. — Les autres raies de notre tableau existent probablement aussi sur le graphique de Baranov et Shlyagin, mais leurs énergies ne sont pas données par ces auteurs.

employait des sources radioactives de faible intensité et des corps à vie longue.

C'est pour cette raison que nous avons entrepris par la suite l'étude dans la région des faibles énergies du spectre d'électrons de conversion émis au cours de la transmutation $^{241}\text{Am} \frac{\alpha}{\gamma} {}^{237}\text{Np}$. En effet, Milsted, Rosenblum et Valadares [13] et Jaffe, Passell, Browne et Perlman [14] ont pu descendre dans l'analyse de ce spectre jusqu'à 10 keV ; ces études ont permis d'observer les raies de conversion des rayonnements γ émis dans cette transmutation à l'exception des raies correspondant à la conversion dans les niveaux L du rayonnement dipolaire électrique de 26 keV. Or, il était intéressant de pouvoir observer la conversion de ce rayonnement dans les trois niveaux L pour comparer les résultats expérimentaux aux calculs théoriques dans un domaine d'énergie où, jusqu'à maintenant, aucune comparaison n'avait été possible. La source employée était formée par les deux sources les plus intenses qui ont servi dans le travail de Milsted, Rosenblum et Valadares [13] et dont l'intensité totale était de 10^5 α /sec.

Pour réaliser cette étude nous avons utilisé la même tension d'accélération (environ 10 kV) et la même dispersion (0,24 keV /mm) que pour l'étude précédente du dépôt actif du thoron.

Les résultats obtenus sont présentés dans le tableau II dans lequel on a inclus aussi ceux de Baranov et Shlyagin [15] dont nous avons eu connaissance en cours de rédaction.

On a pu observer les trois raies de conversion dans la couche L du rayonnement dipolaire électrique de 26 keV ; ce sont les raies de 3,83 keV (conversion en L_I), 4,72 keV (conversion en L_{II}) et 8,64 keV (conversion en L_{III}). Visuellement les raies de conversion en L_{II} et L_{III} ont la même intensité et la raie de conversion en L_I est plus faible ; d'après les calculs théoriques de Rose et ses collaborateurs [16] les intensités de ces trois raies devraient être dans le rapport $L_I : L_{II} : L_{III} = 0,57$ 0,88 : 1,00. On peut dire, par conséquent, qu'il y a accord qualitatif entre l'expérience et la théorie, mais nous nous proposons d'effectuer ce contrôle d'une façon quantitative en employant différentes tensions d'accélération.

D'autre part, l'étude, avec et sans accélération, des raies de ce spectre dans la région d'énergie de 10 keV nous a montré que l'accélération de 10 kV permet de réduire le temps de pose d'un facteur cinq au moins, c'est-à-dire d'un mois à six jours.

Conclusions. — La comparaison des résultats obtenus, en employant un spectrographe comportant une pré-accélération des électrons, avec ceux antérieurement connus permet d'affirmer l'efficacité de cet appareillage soit dans le cas de sources à courte période (dépôt actif du thoron), soit dans le cas de corps à vie longue (américium 241). Nous pensons l'améliorer en employant une tension plus élevée et mieux stabilisée si possible que celle qui nous a servi jusqu'à maintenant et en effectuant l'accélération dans un petit espace au-dessous de la première fente (dans le but d'éviter des calculs fastidieux et même incertains en ce qui concerne les faibles énergies). Nous envisageons aussi la possibilité, tout en gardant comme détecteur le film photographique, de réaliser une accélération après focalisation pour contrôler les valeurs des énergies.

On se propose avec l'appareillage décrit : d'une part d'étudier les spectres d'électrons de conversion des radio-éléments pour observer des raies de conversion K, L d'énergie inférieure à 20 keV ; d'autre part, de réaliser une étude systématique des spectres Auger L que l'on connaît encore assez mal. Nous pensons qu'il sera même possible de commencer l'étude des spectres Auger M, dont on peut dire qu'on ne connaît jusqu'à maintenant pratiquement rien. Finalement, nous nous attacherons à étudier dans quelle mesure cette méthode pourra contribuer à élucider certains problèmes concernant la partie de faible énergie des spectres β continus.

Ce travail a pu être mené à bien grâce à une subvention accordée par le Commissariat à l'Énergie Atomique.

Manuscrit reçu le 20 octobre 1955.

BIBLIOGRAPHIE

[1] Rosenblum (S.) et Guillot (M.), *C. R. Acad. Sc.*, Paris, 1937, **204**, 1727.
[2] Madsen (C. B.), *Thèse*, Copenhague (1942).
[3] Langer (L.M.) et Cook (C.S.), *R. Sc. Ins.*, 1948, **19**, 257.
[4] Agnew (H. M.) et Anderson (H. L.), *Rev. Sc. Instr.*, 1949, **20**, 869.
[5] Agnew (H. M.), *Phys. Rev.*, 1950, **77**, 655.
[6] Butt (D. K.), *Proc. Phys. Soc.* B, 1950, **63**, 986.
[7] Butt (D. K.), Brodie (W. D.), *Proc. Phys. Soc.* A, 1951, **64**, 791 Brodie (W. D.), *Proc. Phys. Soc.* A, 1954, **67**, 265 et; 397.
[8] Nokakov (T.), Recueil de travaux de l'Institut de Recherches sur la structure de la matière, (Belgrade), 1952, **1**, 1.
[9] Chang (C. H.) et Cook (C. S.), *Nucleonics*, 1952, **10**, n° 4, 24.
[10] Cook (C. S.), Office of Naval Research, U. S. Navy Dept, R. D. B., n° N. R. 024-018 (1953).
[11] Black (D. H.), *Proc. Camb. Phil. Soc.*, 1925, **22**, 838.
[12] Flammersfeld (A.), *Z. Physik*, 1939, **114**, 227.
[13] Milsted (J.), Rosenblum (S.) et Valadares (M.), *C. R. Acad. Sc.*, Paris, 1954, **239**, 259 et 700.
[14] Jaffe (H.), Passell (T. O.), Browne (C.I.) et Perlman (I.), *Phys. Rev.*, 1955, **97**, 142.
[15] Baranov (S. A.) et Shlyagin (K. N.), Session de l'Académie des Sciences d'U. R. S. S. sur l'utilisation pacifique de l'énergie atomique, 1er-5 juillet 1955, vol. 1, p. 251.
[16] Rose (M. E.), Goertzel (G. H.) et Swift (C.), *L*-Shell Conversion Coefficients, Communication privée du Professeur Rose.

CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DES EFFETS EXTINCTEUR ET SENSIBILISATEUR DES CHAMPS ÉLECTRIQUES

Par H. E. GUMLICH,
Laboratoire de Luminescence de la Faculté des Sciences de Paris.

Sommaire. — L'auteur discute certaines particularités des phénomènes observés dans l'action des champs électriques sur les mélanges de ZnSCdS activés au manganèse et irradiés, soit aux rayons ultra-violets (auquel cas le champ éteint partiellement la fluorescence du produit, effet extincteur), soit aux rayons X (auquel cas le champ renforce au contraire d'une manière permanente la fluorescence du produit, effet sensibilisateur).

1. Introduction. — En 1943 G. Destriau [1] avait signalé que la fluorescence de certaines substances, irradiées soit aux rayons ultra-violets soit aux rayons X, était affaiblie sous l'action des champs électriques élevés. Par la suite, ce phénomène (effet extincteur) particulièrement notable avec certains ZnS, a fait l'objet de plusieurs publications [2].

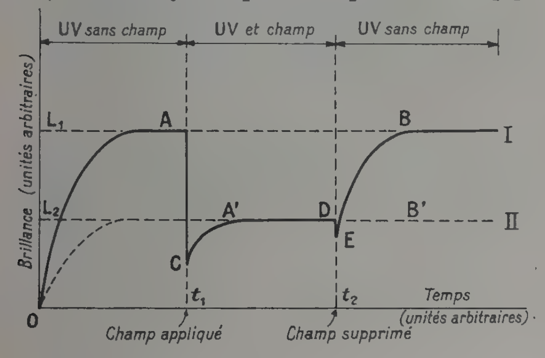


FIG. 1.

Récemment Georges et Michel Destriau [3] ont montré que certains mélanges de ZnSCdS activés au manganèse présentaient l'effet extincteur normal lorsqu'ils étaient irradiés aux rayons ultraviolets mais qu'inversement lorsqu'ils étaient irradiés aux rayons X la lumière de fluorescence était notablement renforcée, de façon permanente, sous l'action des champs électriques même faiblement intenses (effets notable déjà sous 200 volts par centimètre). Ce nouvel effet de renforcement permanent est tout à fait différent de l'effet Gudden et Pohl de renforcement fugace. Dans le nouvel effet renforçateur signalé, le renforcement persiste autant que dure l'action du champ tandis que dans l'effet de Gudden et Pohl, au contraire, le renforcement est extrêmement fugace, il disparaît presque entièrement en une fraction de seconde même si le champ électrique est maintenu. Cusano a obtenu un un effet similaire en tension constante les électrodes étant en contact avec les microcristaux [4].

Schématiquement, portant en ordonnée la luminescence moyenne de l'écran fluorescent (ZnSCdS activé au manganèse) et en abscisse la durée d'irradiation on obtient, en dehors du champ, la courbe I qui croît rapidement de O en A pour se fixer progressivement sur le palier AB et cela que l'irradiation soit faite par les rayons ultra-violets (*fig.* 1) ou qu'elle soit faite par les rayons X (*fig.* 2). Si le champ est appliqué simultanément avec le rayonnement excitateur on obtient la courbe OA'B' (courbe II) située soit au-dessous de OAB si l'irradiation est faite par l'ultra-violet (*fig.* 1, effet extincteur) soit au-dessus de OAB si l'irradiation est faite par les rayons X (*fig.* 2, effet sensibilisateur). Si maintenant l'irradiation débute en dehors de toute action du champ électrique et

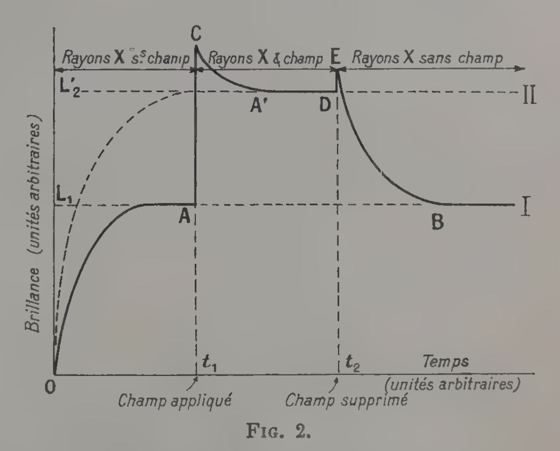


FIG. 2.

que celui-ci soit appliqué seulement au temps t_1 on obtient une variation brusque AC de luminance, puis celle-ci évolue progressivement vers le plateau de la courbe II. A la suppression du champ au temps t_2 on observe un phénomène analogue, saut brusque DE puis retour progressif vers le plateau de la courbe I.

Durant la période transitoire marquée par la

variation CA′ l'onde de luminance [1] subit des déformations rapides dont il sera question plus loin et durant le plateau A′D les ondes de luminance prennent une déformation permanente qui sera elle-même discutée plus loin.

Le but de ce travail a été de préciser par l'étude des ondes de luminance et pour un même composé (mélange de ZnSCdS activé au Mn) les diverses particularités des phénomènes observés soit dans l'effet extincteur normal pour une irradiation ultra-violette, soit dans l'effet renforçateur par une irradiation aux rayons X.

2. Montage expérimental. — L'irradiation est faite soit en ultra-violet par une lampe Mazda à vapeur de mercure dont la lumière est filtrée par un verre de Wood, soit aux rayons X par un petit générateur demi-onde type micro-sécurix de la C. G. R.

La lumière de fluorescence tombe sur un multiplicateur d'électrons du type R. C. A. I. P. 21 protégé des rayons directs ultra-violets ou X par des fitres appropriés. Le courant anodique du multiplicateur produit une chute de tension dans une résistance de 100 000 Ohms et cette chute de tension est appliquée aux plaques de déviation verticale d'un oscillographe cathodique. La substance sensible est placée dans le diélectrique d'un condensateur dont l'une des électrodes, au moins, est transparente.

3. Expériences en alimentant le générateur demi-onde de rayons X par une fréquence double de celle qui est appliquée au condensateur. — Désignons par L_1 la luminance en régime permanent (plateau AB de la courbe 1 des *fig.* 1 et 2) lorsque le champ n'agit pas, par L_2 la luminance en régime permanent dans l'effet extincteur (*fig.* 1) et par L'_2 la luminance en régime permanent dans manent dans l'effet renforçateur (*fig.* 2), nous désignerons par « rapport d'extinction » le rapport $\rho = \frac{L_2}{L_1} < 1$ et par « rapport de sensibilisation » le rapport $\rho' = \frac{L'_2}{L'_1} > 1$

ρ et ρ' sont des fonctions du champ appliqué dont nous donnons les allures sur la figure 3 pour deux échantillons ZnSCdS (Mn) numérotés 1 et 2.

Il y a lieu de noter que dans l'excitation par les rayons ultra-violets la lampe fournit deux émissions ultra-violettes par cycle tandis que dans l'excitation par le générateur demi-onde de rayons X le tube ne fournit qu'une seule émission par cycle (durant la demi-période qui rend le filament négatif). Ainsi, appliquant la même fréquence à la cellule luminescente et au générateur de rayons ultra-violets ou au générateur de rayons X, on obtient deux émissions de fluorescence par cycle dans le premier cas et une seule émission dans le deuxième ; on pourrait craindre que le comportement différent de la substance sous l'action du champ (effet extincteur avec les U.-V. effet renforçateur avec les rayons X) soit seulement conséquence de ce fait.

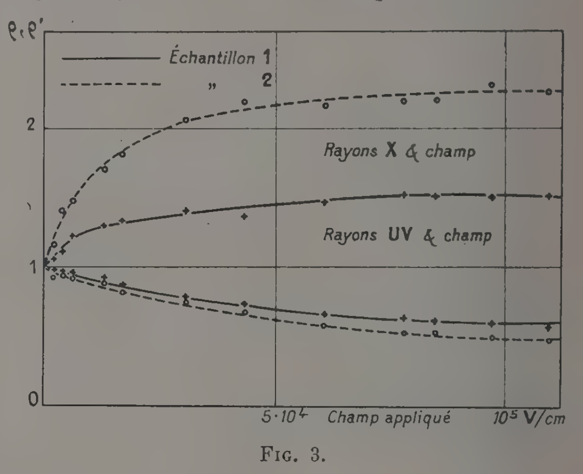


Fig. 3.

Afin de lever ce doute j'ai utilisé un groupe de deux commutatrices accouplées qui me fournissait les fréquences simultanées 50 c. p. s. et 100 c. p. s. La fréquence 100 c. p. s. étant appliquée au générateur de rayons X demi-onde et la fréquence de 50 c. p. s. à la cellule, on obtient ainsi dans l'excitation par les rayons X deux émissions de fluorescence par cycle de variation du champ (comme dans le cas de l'excitation par l'ultra-violet) et l'on constate que les phénomènes observés ainsi dans l'excitation par les rayons X ne sont pas modifiés.

4. Déformation permanente des ondes de luminance dans l'excitation par les rayons ultra-violets (effet extincteur). — Les photographies de la figure 4 concernent l'échantillon n° 2; elles illustrent, par un exemple, les résultats obtenus. L'épaisseur de la cellule luminescente est d'environ un dixième de millimètre si bien qu'une différence de potentiel de 1 volt fournit un champ de l'ordre de 100 volts par centimètre seulement.

Un champ de l'ordre de 300 volts par centimètre provoque déjà une dyssymétrie notable entre les deux demi-ondes successives de l'onde de luminance ; le Maximum le plus affaibli correspond toujours au cas où l'électrode transparente à travers laquelle on observe est négative.

Pour les champs inférieurs à 16 000 volts par cm la dissymétrie précédente s'exagère de plus en plus à mesure que le champ croît, aux champs plus intenses la courbe se complique par l'apparition d'un petit Maximum secondaire sur la branche ascendante du plus haut Maximum. Avec l'échan-

[1] Onde de luminance, c'est-à-dire courbe donnant les variations de luminance instantanée en fonction du temps durant une période.

tillon n° 1, l'extinction est tellement forte que même avec un champ de l'ordre de 1 000 volts par centimètre on éteint presque complètement, en régime permanent, la demi-onde de luminance qui correspond à l'observation par la face négative.

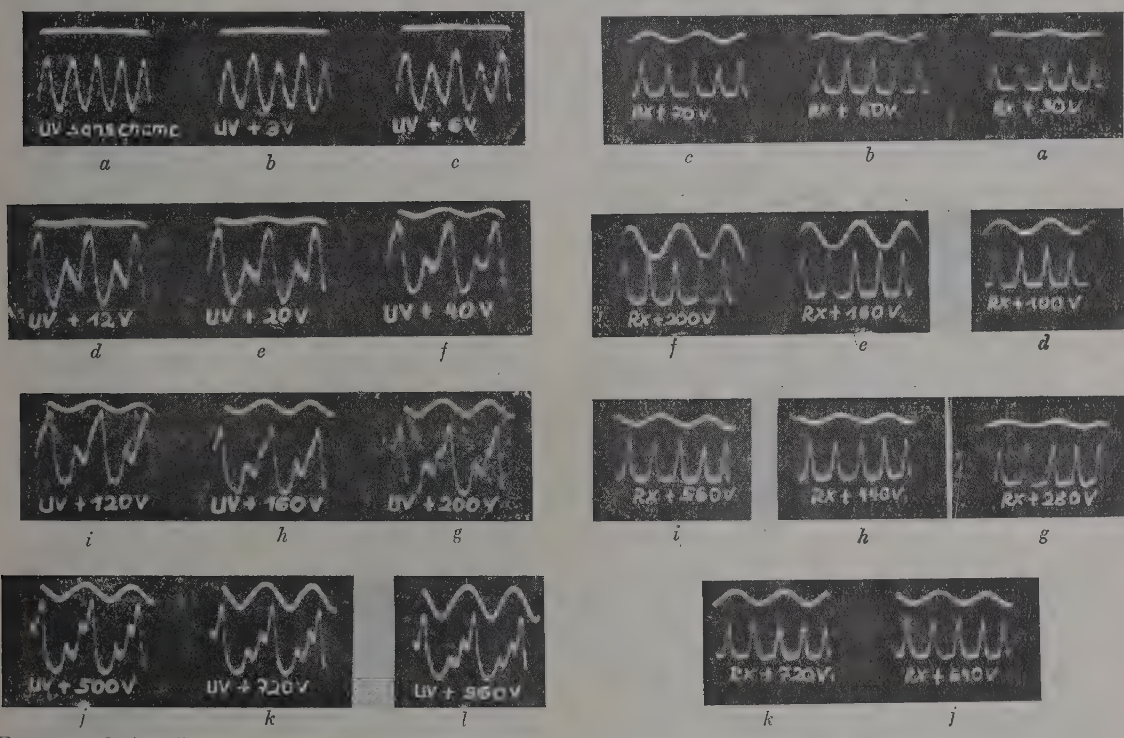


Fig. 4. — Ondes de luminance sous l'action simultanée d'un champ sinusoïdal et d'une irradiation ultra-violette (lampe U. V. alimentée en tension sinusoïdale de même fréquence que celle du champ).

Enregistrements supérieurs représentant la sinusoïde du champ

Enregistrements inférieurs représentant l'onde de luminance.

a, onde de luminance régulière quand le champ n'agit pas.

b à *l*, ondes de luminance déformées, le champ croissant de *b* vers *l* (les tensions, appliquées, de 3 volts à 960 volts, sont indiquées sur les clichés).

Fig. 5. — Ondes de luminance sous l'action simultanée d'un champ sinusoïdal et d'une irradiation aux rayons X (générateur de rayons X demi-onde alimenté sous une fréquence double de celle du champ de façon à obtenir une émission de rayons X durant chaque demi-période de variation du champ).

Enregistrements supérieurs représentant la sinusoïde du champ.

Enregistrements inférieurs représentant l'onde de luminance.

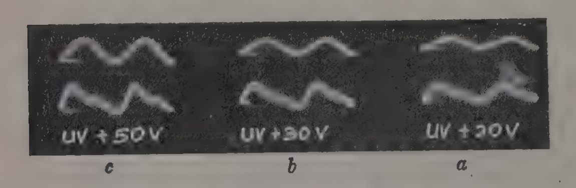
De *a* vers *k* le champ croissant (les tensions appliquées, de 30 volts à 720 volts, sont indiquées sur les clichés.

On obtient des résultats absolument identiques que la cellule soit symétrique (les deux électrodes étant transparentes et la substance n'étant en contact avec aucune des deux électrodes) ou que la cellule soit dissymétrique (une électrode transparente et une électrode métallique en contact avec la substance).

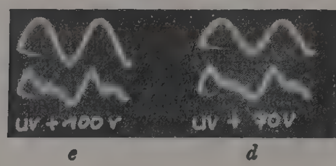
5. **Déformation permanente des ondes de luminance dans l'excitation par les rayons X.** — Nous venons de voir que dans l'effet extincteur observé sur les mélanges ZnSCdS activés au manganèse (irradiation par les rayons ultra-violets) la forme des ondes de luminance subit des altérations profondes ainsi que cela avait été d'ailleurs déjà observé dans l'effet extincteur général (l'irradiation étant faite par les rayons ultra-violets ou même par les rayons X) des produits à base de ZnS seulement [5]. Par contre, dans l'effet sensibilisateur (mélange ZnSCdS activé au manganèse irradié aux rayons X) la forme des ondes de luminance ne subit que peu ou pas d'altération, le Maximum devient simplement plus élevé et, en outre, les deux Maxima ont très sensiblement la même amplitude (*fig.* 5).

Cette même figure 5 montre que, l'intensité du champ croissant, l'amplitude des ondes de luminance commence par croître, puis lorsque l'intensité du champ dépasse une certaine limite (de l'ordre de 16 000 volts/cm) pour cet échantillon n° 2) l'amplitude décroît légèrement.

6. Modulation par un champ électrique sinusoïdal, de la lumière de fluorescence excitée par une lampe ultra-violette donnant un flux ultra-violet constant (alimentation de la lampe ultra-violette par une tension constante). — Lorsque l'irradiation est faite avec un faisceau excitateur ultra-violet non modulé, la lumière de fluorescence conserve elle-même une intensité constante, mais si l'on soumet la substance à l'action d'un champ électrique, même peu intense, il apparaît une modulation de même fréquence que celle du champ appliqué (*fig.* 6).



c b a



e d

Fig. 6. — Modulation par un champ électrique sinusoïdal, de la lumière de fluorescence excitée par une lampe ultra-violette alimentée en tension constante (flux lumineux ultra-violet constant).

Enregistrements supérieurs représentant l'onde sinusoïdale de champ.

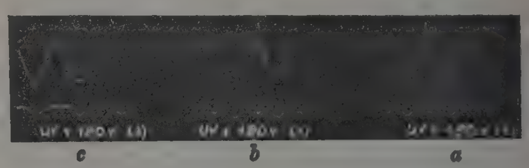
Enregistrements inférieurs représentant l'onde de lumière modulée.

Champs croissant de *a* vers *e*, les tensions appliquées sur la cellule sont indiquées sur chaque cliché.

L'extinction est en effet plus forte, ainsi que je l'ai signalé, sur la face négative ; on observe donc un Maximum relatif de luminance chaque fois que la face à travers laquelle on observe est positive. Ce maximum apparaît d'ailleurs décalé en avant sur l'onde sinusoïdale de champ. L'onde de luminance n'est pas symétrique ; pour les champs de faible intensité il apparaît une inflexion sur la branche décroissante, cette inflexion tend à devenir un Maximum secondaire lorsque l'intensité du champ croît.

7. Étude des phénomènes transitoires. — Georges Destriau [5] avait déjà signalé, dans l'effet extincteur des ZnS irradiés aux rayons X, que durant la période transitoire suivant immédiatement l'application du champ il apparaissait des déformations remarquables et très fugaces dans la forme des ondes de luminance. Ces déformations étaient notamment marquées par l'apparition d'un Maximum secondaire fugace aux époques où, dans chaque période, le champ passe par zéro.

J'ai répété cette étude dans le cas des mélanges de ZnSCdS (Mn) et irradiés soit aux rayons ultra-violets, soit aux rayons X ; j'ai retrouvé effectivement des apparences analogues mais dont les évolutions beaucoup plus lentes s'échelonnent sur des temps de l'ordre de deux mintues (*fig.* 7 et 8). Il y a lieu de noter dans les deux cas, irradiation par ultra-violet (effet extincteur) ou irradiation par rayons X (effet sensibilisateur), l'apparition puis la disparition, dans le temps, des deux maxima secondaires fugaces encadrant la Maximum principal.



c b a

Fig. 7. — Évolution dans le temps, de l'onde de luminance excitée par une lampe ultra-violette alimentée en tension sinusoïdale de même fréquence que celle du champ appliqué.

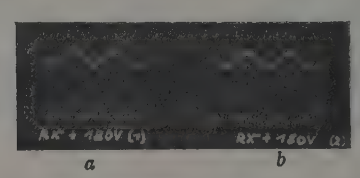
Enregistrements supérieurs représentant l'onde sinusoïdale de champ.

Enregistrements inférieurs représentant l'onde de luminance déformée.

a) Immédiatement dès l'application du champ.

b) Deux secondes après le début de l'application du champ.

c) Deux minutes.



a b

Fig. 8. — Évolution, dans le temps, de l'onde de luminance excitée par un générateur de rayons X demi-onde alimenté sous une fréquence double de celle du champ appliqué de façon à obtenir une impulsion de rayons X pour chaque demi-période de variation du champ.

Enregistrements supérieurs représentant l'onde sinusoïdale de champ.

Enregistrements inférieurs représentant l'onde de luminance déformée.

a) Deux secondes après le début de l'application du champ.

b) Deux minutes après le début de l'application du champ.

Ces maxima fugaces n'apparaissent que pour des champs électriques suffisamment élevés et leurs amplitudes croissent à mesure qu'augmente l'intensité du champ appliqué. De plus, dans le cas de l'échantillon n° 2 irradié aux rayons X, ces amplitudes croissent pendant les deux premières secondes qui suivent immédiatement l'application du champ, puis elles décroissent pour disparaître complètement au bout de une minute environ. Pour le même échantillon n° 2, irradié aux rayons ultra-violets, les Maxima secondaires, qui apparaissent aux époques où l'intensité du champ passe

par zéro, s'élèvent d'abord d'autant plus haut que l'intensité du champ appliqué est grande puis ils sont de moins en moins apparents lorsque l'intensité du champ appliqué devient trop grande.

8. **Interprétations et conclusions.** — Il est intéressant de noter que dans l'effet extincteur (irradiation aux rayons ultra-violets) l'extinction est plus intense du côté de la face négative du cristal et ceci est à rapprocher des résultats obtenus par divers auteurs (6) dans le domaine différent de l'électroluminescence, phénomène dans lequel l'émission lumineuse paraît de même plus intense du côté de l'électrode négative. Dans ces deux phénomènes l'action du champ est donc plus forte sur la face négative.

Le comportement différent de ces composés ZnSCdS (Mn) suivant que l'irradiation est faite aux rayons X (effet sensibilisateur) ou soit que l'irradiation est faite aux rayons ultra-violets (effet extincteur) paraît pour le moment difficile à interpréter. Il est donc certain que l'action des rayons X produit une ionisation générale du réseau cristallin tandis que l'action des rayons ultra-violets se trouve limitée aux bandes superficielles. On ne doit pas oublier cependant que l'effet extincteur est général pour les ZnS même lorsque l'irradiation est faite par les rayons X, l'effet sensibilisateur n'apparaît au contraire que dans le cas particulier des ZnSCdS (Mn). La plus grande dissymétrie des ondes de luminance lors de l'irradiation par les rayons ultra-violets peut s'interpréter en partie par l'absorption propre du cristal pour ces radiations tandis que l'absorption d'un microcristal pour les rayons X est insignifiante.

L'apparition du Maximum fugace aux époques où le champ s'annule peut s'interpréter par un retour, à ce moment, d'une partie des électrons éloignés par le champ et dont certains s'éloignent de plus en plus sous l'action des pulsations successives du champ.

Il y a lieu de noter enfin que dans l'effet sensibilisateur il ne semble pas apparaître d'effet directionnel notable, c'est-à-dire que les deux faces du cristal, face positive et face négative, s'illuminent identiquement.

Je remercie vivement MM. les Professeurs Maurice Curie et Georges Destriau pour l'accueil qu'ils ont bien voulu me réserver et pour les conseils qu'ils m'ont prodigués.

Je remercie également le Gouvernement français qui, en me fournissant les subventions nécessaires, a permis mon séjour en France pour l'accomplissement de ce travail.

Manuscrit reçu le 27 septembre 1955.

BIBLIOGRAPHIE

[1] DESTRIAU (G.), *J. Physique Rad.*, 1943, **4**, 32.
[2] MILLER (T.), *J. Appl. Phys.*, 1952, **23**, 1289 ; MATOSSI (F.) et NUDELMAN (S.), *Phys. Rev.*, 1953, **89**, 660.
[3] DESTRIAU (G.) et DESTRIAU (M.), Meeting of the Electrochem. Sty Chicago (Illinois) abstract n° 39, 2 au 6 mai 1954 et DESTRIAU (M.), *C. R. Acad., Sc.* (1955).
[4] CUSANO, *Phys. Rev.* (1955).
[5] DESTRIAU (G.), *J. of Appl. Phys.*, 1954, **25**, 67.
[6] ZALM (P.), ELASENS (H. A.) et DIEMER (G.), Meeting of the Electrochem. Sty New York 12 au 16 avril 1953, abstract n° 28.

SPECTRES DE VIBRATION DE FLUOSELS DE ZINC HYDRATÉS

Par JEAN-PAUL MATHIEU, HENRI POULET et R. MACHIROUX,
Laboratoire des Recherches Physiques, Sorbonne.
Institut de Chimie, Université de Liége.

Sommaire. — Étude des spectres Raman et infrarouge de cristaux de sels de zinc d'ions MF_6. Détermination des fréquences fondamentales de ces ions. Influence de la symétrie cristalline et de la structure électronique de l'élément M.

1. Les fluosels de zinc qui ont pour formule générale (MF_6) $[Zn(OH_2)_6]$, avec M = Si, Sn, Ti, Zr, sont isomorphes. On les obtient suivant les procédés indiqués par Marignac [5] et on les fait cristalliser à partir de leurs solutions dans l'eau. Leur groupe de symétrie est C_{3i}^2 — R$\bar{3}$; la maille contient une seule molécule [7].

La théorie des valences dirigées [6] indique que les six valences de l'élément M sont orientées vers les sommets d'un octaèdre régulier, de symétrie O_h ; mais dans le cristal, les octaèdres MF_6 n'ont plus que la symétrie C_{3i}. Cet abaissement de symétrie fait cesser la dégénérescence des vibrations triples de l'octaèdre régulier et les types de vibration actifs en absorption ou en diffusion (notation de Placzek) se décomposent de la façon suivante :

Symétrie O_h	A_{1g} (1)	E_g (1)	F_{2g} (1)	F_{1u} (2)
Symétrie C_{3i}	A_g	E_g	$A_g + E_g$	$A_u + E_u$.

Les nombres entre parenthèses sont ceux des vibrations fondamentales de chaque type, pour l'ion MF_6. Par suite de la présence d'un centre de symétrie, les vibrations d'indice *g* donnent des raies de Raman, les vibrations d'indice *u* des bandes d'absorption infrarouges.

Les nombres d'onde des vibrations fondamentales ont été déterminés, en diffusion [1] et en absorption [4], pour le fluosilicate d'ammonium cubique, dans lequel l'ion SiF_6 conserve la symétrie O_h. On a trouvé, en cm^{-1} :

F_{2g}	E_g	F_{1u}	A_{1g}	F_{1u}
403	466	488	646	741

2. — Les spectres Raman des monocristaux orientés des sels de zinc ont été obtenus à l'aide d'un spectrographe ouvert à f/5, donnant une dispersion de 20 Å/mm. L'état de polarisation des raies permet de déterminer leur type de symétrie. La diffusion par ces cristaux de bas indice est faible et comme les spectres présentent un fond continu dû à la difficulté d'obtenir des cristaux limpides, ceux des composés de Ti et de Zr sont incomplets.

Les spectres de transmission infrarouges ont été étudiés sur des poudres, au moyen d'un spectromètre à double faisceau et à prisme de NaCl entre 650 et 850 cm^{-1} ; avec un spectromètre simple à prisme de CsBr entre 400 et 650 cm^{-1} (¹).

Les résultats expérimentaux sont donnés ci-dessous. L'incertitude sur la plupart des nombres d'onde indiqués est ± 2 cm^{-1}.

TYPE	$A_g + E_g$	E_g	A_u ou E_u	A_g	A_u ou E_u
Si	400	460	475	659	725 (dissymétrique)
Sn	403	452	477	660	725 (dissymétrique)
Ti	—	—	475	610	727 (double)
Zr	—	—	456 et 502	584	700 à 750 (bande).

L'affiliation entre ces fréquences et celles de l'octaèdre régulier $[SiF_6]$ indiquées plus haut est immédiate.

3. — Nous avons cherché à calculer les fréquences de vibration, en utilisant une fonction potentielle de la forme :

$$2V = k\Sigma \Delta R_{0i}^2 + 2a\Sigma \Delta R_{ij}^2 + k_\beta \Sigma (R\, \Delta\beta_{0i})^2,$$

correspondant au champ de forces O. V. F. F. de Heath et Linnett [3] en négligeant, en première approximation, la répulsion entre atomes non liés (B = 0 dans les formules des auteurs précédents). L'indice *o* se rapporte à l'atome central, les indices *i* et *j* aux atomes de fluor ; ΔR_{0i} est l'accroissement de longueur de la liaison de valence à partir de la position d'équilibre, ΔR_{ij} l'accroissement de la distance entre les atomes de fluor, $\Delta\beta_{0i}$ la variation angulaire de la direction de la liaison R_{0i} à partir de sa configuration d'équilibre. Les nombres d'onde des vibrations fondamentales sont alors donnés par les relations suivantes :

$$A_{1g} : m_1\lambda_1 = k + 8a \quad E_g : m_1\lambda_2 = k + 2a \quad (^2)$$
$$F_{2g} : m_1\lambda_3 = 4a + k_\beta \quad F_{2u} : m_1\lambda_4 = 2a + k_\beta$$

(¹) Ces appareils ont été aimablement mis à notre disposition par M. J. Lecomte, Directeur de Recherches au C. N. R. S.

(²) On remarquera une différence entre cette expression et celle qu'ont donnée Heath et Linnett

$$\left(m_1\lambda_2 = k + \frac{8}{3}a, \text{ pour } B = 0\right).$$

La formule exacte a été donnée par De Lattre [4].

$$F_{1u}\left\{\begin{array}{l}\lambda' + \lambda'' = k\left(\frac{2}{m_0} + \frac{1}{m_1}\right) + k_\beta\left(\frac{4}{m_0} + \frac{1}{m_1}\right) + \frac{6a}{m_1} \\ \lambda'\lambda'' = \frac{1}{m_0 m_1}\left(6 + \frac{m_0}{m_1}\right)(kk_\beta + 2ak + 4ak_\beta).\end{array}\right.$$

On a posé $\lambda = 4\pi^2c^2\sigma^2$, σ étant le nombre d'onde en cm^{-1}. Pour Si F_6, on a : $m_0 = 28{,}06/6{,}022.10^{23}$ et $m_1 = 19/6{,}022.10^{23}$. Partant des valeurs observées pour les vibrations A_{1g} et F_{1u} dans le spectre du fluosilicate de zinc, on calcule les valeurs des constantes de force en dynes/cm :

$$k = 1{,}93_9.10^5, \quad a = 0{,}36_6.10^5, \quad k_\beta = 0{,}44_7.10^5$$

et les valeurs des nombres d'onde des vibrations E_g et F_{2g}.

$$E_g, 487 \qquad F_{2g}, 413.$$

La première de ces valeurs s'écarte de 6 %, la seconde de 3 % des valeurs expérimentales.

4. — Les calculs précédents se rapportent à l'octaèdre régulier. En fait, la cessation de dégénérescence des vibration F_{2g} n'a pas été constatée ; celle des vibrations F_{1u} ne se manifeste, pour les cristaux des composés de Si et de Sn, que par la dissymétrie de la bande à 725 cm^{-1} (*fig.* 1) plus accentuée dans le spectre du second composé et qui semble indiquer que la bande est double. Ce dédoublement est plus marqué pour le composé de Ti. Pour voir s'il correspond à des vibrations de symétrie différente, nous avons étudié, au moyen du spectromètre à double faisceau, le spectre de réflexion de cristaux de fluotitanate donné par des surfaces parallèles ou normales à l'axe ternaire. Dans le premier cas, la vibration A_u, donnant un moment de dipole électrique parallèle à l'axe, et la vibration E_u, donnant un moment perpendiculaire à l'axe, doivent toutes deux se manifester dans le spectre ; dans le second cas, on ne doit trouver que la vibration E_u. Le résultat des mesures est représenté sur la figure 2 : la courbe ⊥ relative à la face normale à l'axe passe par un maximum à 730 cm^{-1} ; l'autre ∥, beaucoup plus étalée, s'étend vers les basses fréquences. Il y a donc une séparation effective des vibrations parallèles et perpendiculaires. Par contre, il nous paraît douteux que les deux minimums de transmission observés à 456 et à 502 cm^{-1} (le premier faible) dans le spectre du composé de Zr, soient dus au dédoublement de la seconde vibration F_{1u}.

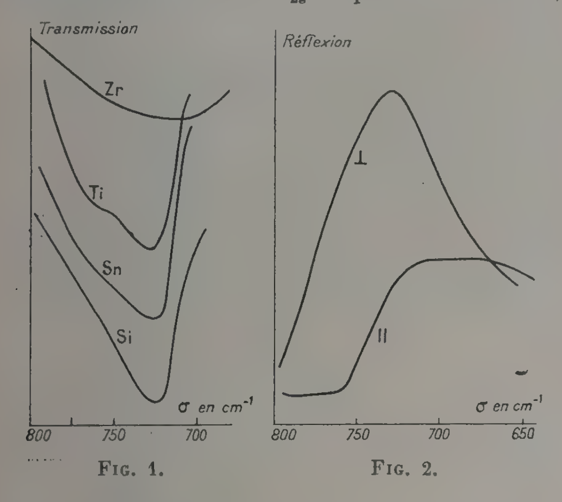


FIG. 1. FIG. 2.

Les liaisons octaédriques des éléments Si, Ti, Ge, Zr, Sn, sont du type $s\,p^3\,d^2$ [6] ; elles se forment par hybridation des orbitales *s*, *p*, *d*, d'une même couche électronique, couche *M* pour Si, *N* pour Ti et Ge, *O* pour Zr et Sn. On constate que la fréquence totalement symétrique A_{1g} a la même valeur [3] pour les composés de Si et de Sn, atomes dont les couches électroniques externes ont pour formules respectives $3s^23p^2$ et $5s^25p^2$. Au contraire, pour les composés de Ti et de Zr, dont les couches externes ont la composition $3d^2\,4s^2$ et $4d^2\,5s^2$ respectivement, ces fréquences diminuent de 6 % et de 12 %. Dans les deux cas, il faut élever deux électrons du niveau *nd* au niveau $(n+1)p$ pour former les liaisons hybrides : c'est peut-être l'origine de l'affaiblissement des liaisons M-F et de la diminution de fréquence observée. On rapprochera ces faits de ceux signalés à propos des molécules M Cl_4 et M Br_4 [2].

Manuscrit reçu le 23 septembre 1955.

[3] De même, YOST (D. F.), *Proc. Indian Acad. Sc.*, 1938, **8**, p. 339, a rappelé que la constante de rappel entre l'atome central et les atomes de fluor dans la série SF_6, SeF_6, TeF_6, ne dépend pas beaucoup de l'atome central.

BIBLIOGRAPHIE

[1] COUTURE (L.) et MATHIEU (J. P.), *J. Physique Rad.*, 1951, **12**, p. 826.
[2] DELWAULLE (M. L.) et FRANÇOIS (F.), *J. Physique Rad.*, 1946, **7**, p. 15.
[3] HEATH (D. F.) et LINNETT (J. W.), *Trans. Faraday Soc*, 1949, **45**, p. 264.
[4] DE LATTRE (A.), *Thèse*, Liège, 1953.
[5] DE MARIGNAC (C.), *Ann. Chimie et Physique*, 1860, **60**, p. 288 ; *Ann. des Mines*, 1859, **15**, p. 221 ; *Œuvres*, I, p. 429.
[6] PAULING (L.), *The nature of the Chemical Bond*, New-York, 1944, p. 184.
[7] *Strukturberichte*, II, p. 103.

DÉTERMINATION DES FACTEURS DE RÉFLEXION, DE TRANSMISSION ET DE L'ABSORPTION DE LAMES MINCES D'ARGENT DÉPOSÉES SUR QUARTZ PAR ÉVAPORATION

Par Jean TROMPETTE,

Laboratoire de Physique générale de la Faculté des Sciences de Marseille.

Sommaire. — On donne les facteurs de transmission, de réflexion et l'absorption, côté air et côté support, d'une série de lames minces d'argent déposées par évaporation sur un support en quartz, pour 8 longueurs d'onde du visible et proche ultra-violet. On a étudié ces lames avec un spectrophotomètre comportant une cellule photoélectrique à multiplicateurs d'électrons. Ces lames vérifient (exceptées les lames épaisses dans le proche ultraviolet) la relation de Wolter [9]. On a trouvé une forte absorption (60 pour 100 de la lumière incidente) pour les lames de 8 mμ d'épaisseur environ et pour les grandes longueurs d'onde).

1. **Introduction.** — Les lames minces d'argent ont déjà fait l'objet d'un certain nombre d'études. Cependant, à notre connaissance, il n'y a que peu de résultats complets en ce qui concerne les constantes optiques et la masse spécifique du métal en couches très minces. Goos [1] a étudié des lames préparées par projection cathodique sur support en silice fondue pour des épaisseurs comprises entre 0 et 150 mμ. Sennett et Scott [2] ont étudié des lames préparées par évaporation thermique avec différentes vitesses de projection ; leurs lames ont montré au microscope électronique une structure lacunaire. Malheureusement, leurs mesures photométriques incomplètes ne permettent pas de vérifier si ces lames se comportent comme des lames homogènes. (Ils ne donnent que le facteur de réflexion côté air R, le facteur de transmission T et l'absorption côté air $A = 1 - R - T$; d'autre part, le support employé était à faces planes et parallèles ce qui complique l'interprétation des résultats). Aussi nous a-t-il semblé intéressant de reprendre leur étude.

Ce travail fait partie d'un ensemble de recherches sur les propriétés optiques en incidence normale de lames d'argent d'épaisseurs comprises entre 0 et 72 mμ pour 8 longueurs d'onde du visible et proche ultra-violet.

2. **Préparation des lames.** — Les lames ont été préparées dans un évaporateur déjà décrit [3]. Un disque, genre disque de Talbot, permet d'obtenir 6 zones d'épaisseurs connues préparées dans des conditions rigoureusement identiques.

Le support est une lame d'étalon de Perot-Fabry en quartz. La face utile est taillée perpendiculairement à l'axe optique et l'angle entre les deux faces est voisin de 3°.

Pour déterminer l'épaisseur massique des lames, on métallise une lamelle couvre-objet de microscope en même temps que la lame d'étalon. Nous appelons épaisseur massique l'épaisseur déterminée en supposant que la masse spécifique de l'argent en lames minces est la même que celle de l'argent massif. Ceci est incorrect puisqu'il est maintenant admis que la masse spécifique du métal varie avec l'épaisseur de la couche. Aussi nous ne considérons cette épaisseur que comme un repère commode.

La vitesse d'évaporation était de l'ordre de 2 mμ par minute, dans un vide voisin de 10^{-5} mm de Hg.

3. **Mesure des facteurs de réflexion et de transmission.** — Pour ne pas être gêné par l'évolution rapide des lames à leur sortie de la cloche à projection, les mesures ont été faites 48 heures après la projection et quelques heures après les mesures de changement de phase [4].

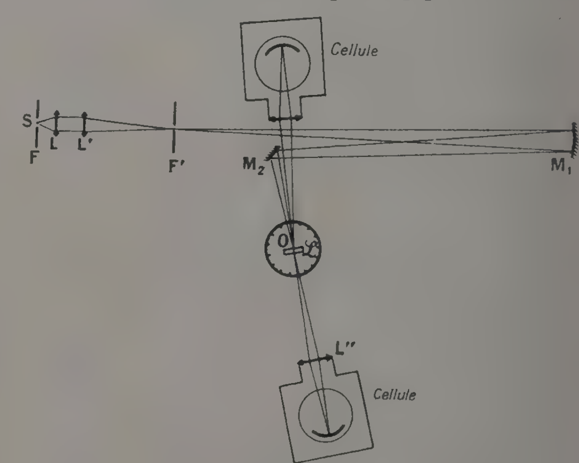


Fig. 1. — Montage optique.

Les facteurs de réflexion et de transmission d'une lame ont été comparés aux facteurs de réflexion et de transmission du support nu. Ces derniers sont donnés en effet par les formules de Fresnel [5] et

sont donc très faciles à calculer. La figure 1 montre le montage optique utilisé : F est la fente de sortie d'un monochromateur double constitué par 2 monochromateurs simples Jobin et Yvon à optique de quartz placés à la suite l'un de l'autre, F′ est un diaphragme réglable placé au centre du miroir sphérique M_1, M_2 est un miroir plan.

L'image de F′ peut être formée en O, soit sur la lame métallique, soit sur le support $\mathcal{L}$, au moyen d'une translation suivant l'axe O du support $\mathcal{L}$.

La cellule photoélectrique est une cellule à multiplicateurs d'électrons. Elle peut tourner autour de l'axe O, ainsi que la plate-forme support de $\mathcal{L}$.

Pour la mesure de R et R', l'angle d'incidence ne dépasse pas 2°. L'incidence peut donc, à la précision des mesures, être considérée comme normale.

La source de lumière est une lampe à filament de tungstène alimentée par une batterie d'accumulateurs à grande capacité. Le flux lumineux est maintenu constant par l'emploi d'une batterie tampon aux bornes de la lampe.

Les cellules photoélectriques à multiplicateurs d'électrons employées sont du type Lallemand, 7 étages, pour le visible, et R. C. A., 1 P 28 pour l'ultra-violet. Elles sont utilisées suivant la technique mise au point par Lenouvel [6]. Le courant d'anode est mesuré par un galvanomètre Sefram de sensibilité 10^{-10} A par mm à 1 m. Les lectures sont faites sur une échelle placée à 5 m du galvanomètre.

Un shunt constitué par des résistances de très bonne qualité ajustées au 1/1 000e permet d'utiliser ce galvanomètre avec les sensibilités 1, 1/2, 1/4, 1/10.

4. **Résultats.** — Nous donnons ci-dessous les tableaux et les courbes correspondant aux 8 longueurs d'ondes étudiées.

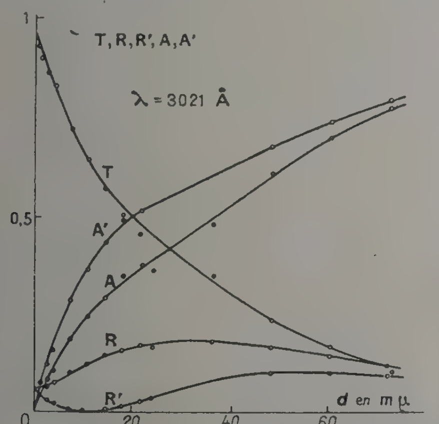


Fig. 2. — Courbes donnant les variations de R, R', T, A et A' en fonction de l'épaisseur massique en mμ pour $\lambda = 3\,021$Å.

On retrouve pour R' le minimum pratiquement nul qui se situe à des épaisseurs différentes suivant la longueur d'onde, résultat déjà signalé par P. Rouard [7] et P. Rouard et P. Cotton [8].

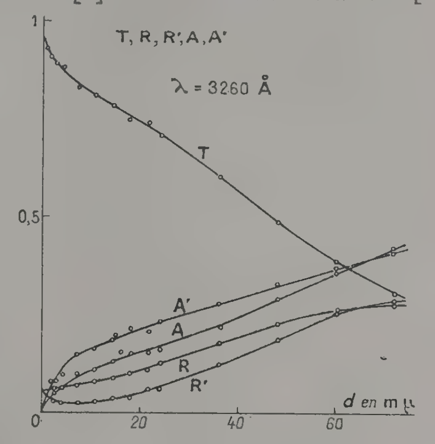


Fig. 3. — Courbes donnant les variations de R, R', T, A et A' en fonction de l'épaisseur massique en mμ pour $\lambda = 3\,260$Å.

R' devient supérieur à R pour $\lambda = 3\,400$ Å et $d = 49$ mμ et pour $\lambda = 3\,260$ Å et $d = 65$ mμ.

En ce qui concerne le facteur de transmission on remarquera que pour des épaisseurs comprises entre 10 et 20 mμ la courbe présente une variation de pente très marquée. Cette variation devient moins importante lorsque la longueur d'onde décroît, elle disparaît pour $\lambda = 3\,021$ Å.

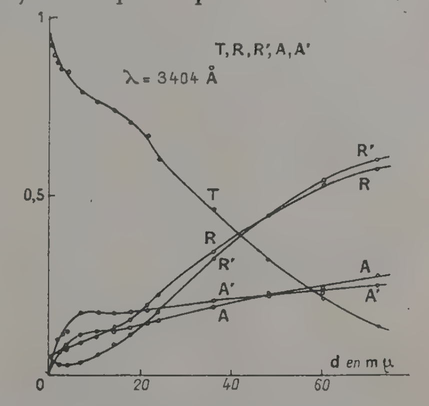


Fig. 4. — Courbes donnant les variations de R, R', T, A et A' en fonction de l'épaisseur massique en mμ pour $\lambda = 3\,404$ Å.

Les absorptions côté air et côté support $A = 1 - R - T$ et $A' = 1 - R' - T$ présentent un maximum très marqué pour les grandes longueurs d'onde vers 8 mμ. Ce maximum n'existe pas dans l'ultra-violet. *Une lame mince d'argent de 8 mμ d'épaisseur absorbe près de 60 pour 100 de la lumière incidente pour* $\lambda = 5\,780$ Å.

λ = 5 780 Å.

d en mμ	T	R	R′	A′	A	nA	nA — A′
0,6	0,923	0,051	0,040	0,037	0,026	0,040	+ 0,003
1,3	0,835	0,075	0,029	0,136	0,090	0,138	+ 0,002
1,95	0,702	0,117	0,021	0,276	0,181	0,279	+ 0,003
2,6	0,590	0,153	0,016	0,394	0,257	0,397	+ 0,003
3,25	0,521	0,179	0,016	0,463	0,300	0,463	0,000
3,92	0,468	0,203	0,020	0,512	0,330	0,509	— 0,003
7,2	0,299	0,339	0,134	0,567	0,362	0,559	— 0,007
10,8	0,281	0,450	0,292	0,427	0,270	0,416	— 0,011
14,4	0,298	0,530	0,435	0,267	0,172	0,266	— 0,001
18,0	0,289	0,615	0,554	0,157	0,096	0,148	— 0,009
21,6	0,247	0,695	0,655	0,097	0,057	0,088	— 0,010
24,1	0,199	0,737	0,702	0,099	0,064	0,098	0,000
36,2	0,076	0,872	0,860	0,064	0,042	0,065	0,000
48,2	0,029	0,924	0,905	0,071	0,047	0,073	+ 0,002
60,2	0,011	0,940	0,920	0,068	0,049	0,075	+ 0,006
72,2	0,005	0,950	0,935	0,059	0,044	0,068	+ 0,008

λ = 5 461 Å.

d en mμ	T	R	R′	A′	A	nA	nA — A′
0,6	0,911	0,055	0,037	0,052	0,034	0,053	+ 0,001
1,3	0,789	0,086	0,021	0,190	0,125	0,193	+ 0,004
1,95	0,652	0,129	0,013	0,335	0,218	0,337	+ 0,002
2,6	0,569	0,160	0,010	0,421	0,270	0,418	— 0,003
3,25	0,514	0,183	0,013	0,473	0,303	0,469	— 0,004
3,92	0,474	0,198	0,019	0,507	0,327	0,506	— 0,001
7,2	0,338	0,322	0,131	0,531	0,340	0,526	— 0,005
10,8	0,325	0,422	0,278	0,397	0,253	0,391	— 0,006
14,4	0,340	0,503	0,407	0,252	0,157	0,243	— 0,009
18,0	0,321	0,582	0,525	0,153	0,096	0,149	— 0,004
21,6	0,277	0,660	0,627	0,096	0,063	0,097	+ 0,002
24,1	0,226	0,706	0,684	0,090	0,069	0,101	+ 0,010
36,2	0,092	0,869	0,856	0,052	0,039	0,060	+ 0,007
48,2	0,035	0,917	0,908	0,057	0,047	0,073	+ 0,016
60,2	0,015	0,944	0,932	0,051	0,040	0,062	+ 0,010
72,2	0,007	0,961	0,940	0,053	0,032	0,049	— 0,004

λ = 5 085 Å.

d en mμ	T	R	R′	A′	A	nA	nA — A′
0,6	0,895	0,060	0,031	0,074	0,045	0,070	— 0,004
1,3	0,756	0,093	0,010	0,234	0,150	0,233	— 0,001
1,95	0,635	0,136	0,003	0,362	0,229	0,354	— 0,008
2,6	0,560	0,155	0,005	0,435	0,285	0,441	— 0,005
3,25	0,534	0,174	0,010	0,455	0,291	0,451	— 0,004
3,92	0,508	0,185	0,018	0,473	0,307	0,475	+ 0,001
7,2	0,399	0,290	0,117	0,484	0,310	0,480	— 0,004
10,8	0,395	0,378	0,251	0,355	0,227	0,351	— 0,003
14,4	0,398	0,456	0,371	0,231	0,146	0,225	— 0,005
18,0	0,373	0,541	0,482	0,144	0,085	0,132	— 0,012
21,6	0,327	0,613	0,574	0,099	0,060	0,093	— 0,006
24,1	0,276	0,647	0,622	0,102	0,077	0,119	+ 0,017
36,2	0,122	0,832	0,816	0,062	0,046	0,081	+ 0,019
48,2	0,046	0,921	0,890	0,064	0,032	0,050	— 0,01
60,2	0,024	0,938	0,909	0,067	0,039	0,061	— 0,00
72,2	0,009	0,948	0,923	0,069	0,043	0,066	— 0,003

λ = 4 800 Å.

d en mμ	T	R	R′	A′	A	nA	nA — A′
0,6	0,882	0,064	0,027	0,091	0,054	0,084	— 0,007
1,3	0,750	0,094	0,005	0,245	0,156	0,241	— 0,004
1,95	0,643	0,130	0,000	0,356	0,227	0,351	— 0,005
2,6	0,601	0,149	0,004	0,395	0,251	0,389	— 0,006
3,25	0,575	0,161	0,011	0,414	0,264	0,409	— 0,006
3,92	0,560	0,168	0,019	0,422	0,272	0,421	0,000
7,2	0,460	0,264	0,106	0,434	0,276	0,428	— 0,006
10,8	0,457	0,342	0,231	0,311	0,201	0,312	0,000
14,4	0,453	0,415	0,329	0,218	0,132	0,205	— 0,013
18,0	0,426	0,488	0,432	0,142	0,086	0,133	— 0,009
21,6	0,371	0,567	0,532	0,098	0,062	0,097	— 0,001
24,1	0,312	0,607	0,580	0,108	0,081	0,125	+ 0,017
36,2	0,140	0,804	0,785	0,075	0,056	0,086	+ 0,011
48,2	0,058	0,886	0,871	0,070	0,056	0,085	+ 0,015
60,2	0,025	0,935	0,912	0,063	0,040	0,062	— 0,001
72,2	0,012	0,938	0,921	0,067	0,050	0,077	+ 0,010

λ = 4 358 Å.

d en mμ	T	R	R′	A′	A	nA	nA — A′
0,6	0,884	0,061	0,026	0,090	0,052	0,081	— 0,009
1,3	0,771	0,090	0,008	0,221	0,139	0,216	— 0,004
1,95	0,702	0,110	0,005	0,293	0,188	0,292	— 0,001
2,6	0,678	0,121	0,009	0,313	0,200	0,311	— 0,002
3,25	0,659	0,130	0,014	0,327	0,210	0,327	0,000
3,92	0,649	0,135	0,020	0,331	0,215	0,335	+ 0,004
7,2	0,568	0,207	0,084	0,347	0,225	0,349	+ 0,002
10,8	0,553	0,271	0,178	0,268	0,175	0,273	+ 0,004
14,4	0,532	0,334	0,262	0,206	0,133	0,207	+ 0,002
18,0	0,495	0,407	0,355	0,150	0,098	0,152	+ 0,002
21,6	0,442	0,479	0,439	0,119	0,079	0,122	+ 0,003
24,1	0,382	0,516	0,486	0,132	0,102	0,158	+ 0,026
36,2	0,185	0,724	0,717	0,097	0,090	0,140	+ 0,045
48,2	0,083	0,840	0,832	0,085	0,077	0,119	+ 0,034
60,2	0,036	0,889	0,882	0,082	0,075	0,116	+ 0,034
72,2	0,017	0,911	0,904	0,079	0,072	0,112	+ 0,033

λ = 3 404 Å.

d en mμ	T	R	R′	A′	A	nA	nA — A′
0,6	0,921	0,054	0,039	0,040	0,025	0,039	— 0,001
1,3	0,893	0,060	0,033	0,073	0,046	0,072	— 0,001
1,95	0,870	0,063	0,030	0,100	0,067	0,104	+ 0,004
2,6	0,862	0,066	0,029	0,109	0,072	0,112	+ 0,003
3,25	0,855	0,069	0,029	0,116	0,075	0,118	+ 0,002
3,92	0,848	0,071	0,029	0,122	0,080	0,125	+ 0,003
7,2	0,790	0,095	0,032	0,177	0,115	0,180	0,000
10,8	0,765	0,113	0,059	0,176	0,122	0,192	+ 0,016
14,4	0,740	0,134	0,085	0,175	0,125	0,196	+ 0,021
18,0	0,706	0,158	0,117	0,177	0,136	0,213	+ 0,036
21,6	0,672	0,186	0,145	0,173	0,143	0,223	+ 0,050
24,1	0,608	0,236	0,178	0,213	0,156	0,246	+ 0,032
36,2	0,465	0,344	0,324	0,211	0,191	0,302	+ 0,091
48,2	0,322	0,451	0,447	0,231	0,227	0,358	+ 0,129
60,2	0,218	0,536	0,546	0,236	0,246	0,389	+ 0,153
72,2	0,139	0,582	0,607	0,254	0,279	0,440	+ 0,186

λ = 3 261 Å.

d en mμ	T	R	R′	A′	A	nA	nA — A′
0,6	0,922	0,053	0,042	0,036	0,024	0,037	+ 0,001
1,3	0,901	0,057	0,036	0,062	0,041	0,065	+ 0,003
1,95	0,888	0,059	0,033	0,079	0,053	0,083	+ 0,003
2,6	0,885	0,061	0,031	0,084	0,054	0,085	+ 0,001
3,25	0,882	0,062	0,030	0,088	0,056	0,087	0,000
3,92	0,874	0,064	0,030	0,097	0,063	0,098	+ 0,002
7,2	0,825	0,076	0,025	0,149	0,099	0,156	+ 0,006
10,8	0,805	0,083	0,029	0,166	0,111	0,175	+ 0,010
14,4	0,779	0,088	0,038	0,183	0,131	0,206	+ 0,023
18,0	0,746	0,103	0,039	0,214	0,151	0,237	+ 0,023
21,6	0,734	0,111	0,060	0,205	0,155	0,243	+ 0,037
24,1	0,705	0,132	0,063	0,232	0,163	0,256	+ 0,024
36,2	0,600	0,179	0,125	0,275	0,221	0,346	+ 0,071
48,2	0,483	0,226	0,188	0,329	0,291	0,458	+ 0,129
60 2	0,382	0,262	0,258	0,359	0,356	0,562	+ 0,203
72,2	0,303	0,277	0,287	0,410	0,420	0,647	+ 0,227

λ = 3 021 Å.

d en mμ	T	R	R′	A′	A	nA	nA — A′
0,6	0,921	0,055	0,041	0,035	0,024	0,037	+ 0,002
1,3	0,894	0,060	0,035	0,071	0,046	0,073	+ 0,002
1,95	0,869	0,064	0,030	0,101	0,067	0,106	+ 0,005
2,6	0,855	0,067	0,026	0,119	0,078	0,124	+ 0,005
3,25	0,840	0,071	0,023	0,147	0,090	0,141	— 0,006
3,92	0,822	0,073	0,020	0,158	0,105	0,165	+ 0,007
7,2	0,714	0,098	0,003	0,282	0,187	0,295	+ 0,013
10,8	0,636	0,122	0,001	0,363	0,242	0,381	+ 0,019
14,4	0,564	0,146	0,007	0,429	0,290	0,457	+ 0,028
18,0	0,497	0,158	0,018	0,484	0,345	0,544	+ 0,060
21,6	0,458	0,171	0,030	0,511	0,371	0,585	+ 0,073
24,1	0,473	0,167	0,032	0,495	0,359	0,567	+ 0,072
36,2	0,346	0,180	—	—	0,474	0,747	—
48,2	0,232	0,165	0,100	0,668	0,603	0,951	+ 0,282
60,2	0,164	0,145	0,103	0,733	0,691	—	—
72,2	0,119	0,117	0,093	0,787	0,763	—	—

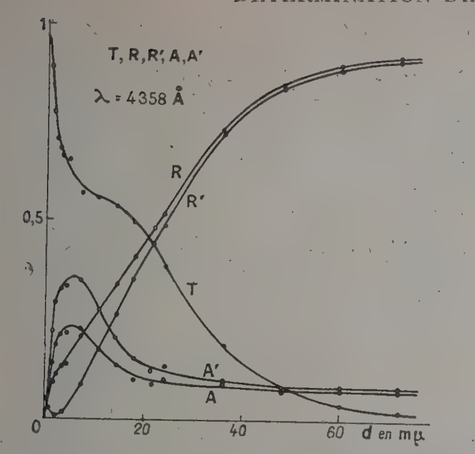


Fig. 5. — Courbes donnant les variations de R, R', T, A et A' en fonction de l'épaisseur massique en mμ pour λ = 4 358Å.

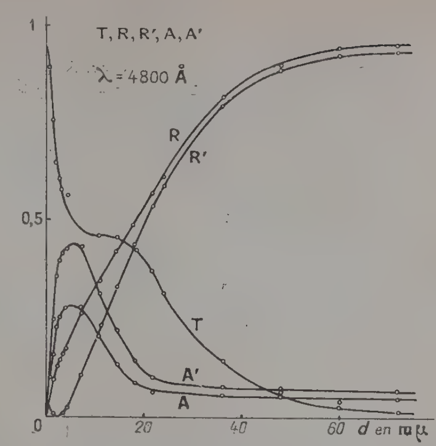


Fig. 6. — Courbes donnant les variations de R, R', T, A et A' en fonction de l'épaisseur massique en mμ pour λ = 4 800 Å.

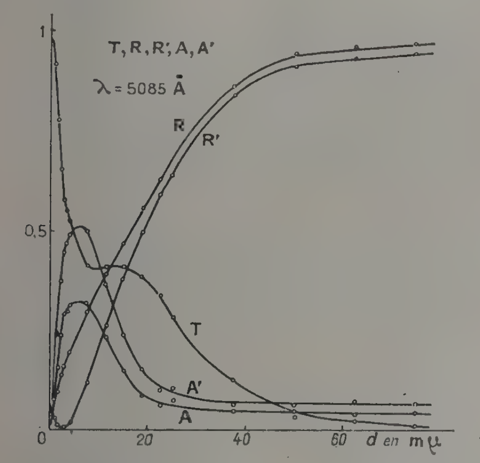


Fig. 7. — Courbes donnant les variations de R, R', T, A et A' en fonction de l'épaisseur massique en mμ pour λ = 5 085Å.

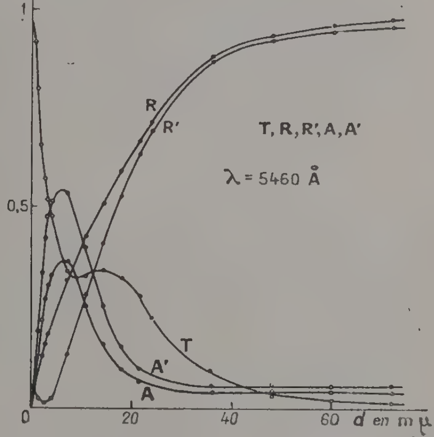


Fig. 8. — Courbes donnant les variations de R, R', T, A et A' en fonction de l'épaisseur massique en mμ pour λ = 5 460Å.

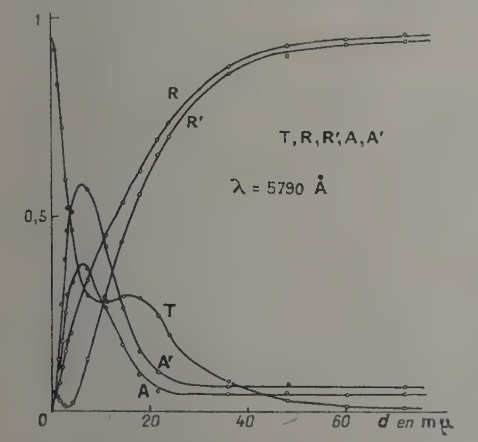


Fig. 9. — Courbes donnant les variations de R, R', T, A et A' en fonction de l'épaisseur massique en mμ pour λ = 5 780Å.

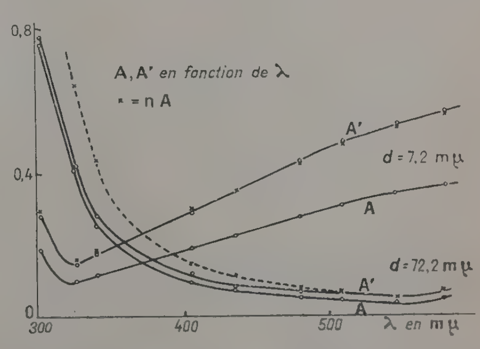


Fig. 10. — Courbes donnant A, A' et nA en fonction de λ pour 2 lames d'épaisseurs respectives 7,2 mμ et 72,2 mμ.

Sur la figure 10 on a tracé A, A' et nA en fonction de λ pour 2 lames d'épaisseurs massiques 7,2 mμ et 72 mμ ; on voit que pour la lame de très faible épaisseur, la relation de Wolter [9] $nA - A' = 0$ est toujours vérifiée (n = indice du support).

D'autre part, pour les lames épaisses cette relation est encore vérifiée, comme l'a indiqué Malé [10] à partir de $\lambda = 5\,000$ Å.

Il est donc impossible pour des lames d'Ag et dans le visible, de déterminer les constantes optiques et l'épaisseur de la lame, avec les seules mesures de R, R' et T : il faut y ajouter une ou plusieurs mesures de changement de phases comme l'a montré Malé [10].

La comparaison de ces résultats avec ceux donnés par P. Jacquinot et C. Dufour [11], pour la transmission $\mathcal{T} = \left(\frac{T}{1 - R}\right)$ d'un interféromètre Perot-Fabry à lames argentées, montre que nos lames d'argent ont une transmission légèrement supérieure à celle de ces auteurs.

J'adresse mes remerciements à Mademoiselle H. Rocca pour l'aide qu'elle a bien voulu m'accorder dans ce travail.

Manuscrit reçu le 18 juillet 1955.

BIBLIOGRAPHIE

[1] Goos (F.), *Z. Physik*, 1936, **100**, 95.
[2] Sennett (R. S.) et Scott (G. D.), *J. Opt. Soc. Amer.*, 1950, **40**, 203.
[3] Malé (D.), Thèse, *Ann. Physique*, 1954, **9**, 10.
[4] Philip (R.), *C. R. Acad. Sc.*, 1955, **241**, 559.
[5] Duffieux (M.) et Blouin (E.), *Revue opt.*, 1929, **8**, 215.
[6] Lenouvel (F.), *Thèse*, Paris, 1953.
[7] Rouard (P.), *Revue Opt.*, 1934, **13**, 73 et *Ann. Physique*, 1937, **7**, 291.
[8] Rouard (P.) et Cotton (P.), *C. R. Acad. Sc.*, 1949, **228**, 1706.
[9] Wolter (H.), *Z. Physik*, 1937, **105**, 269.
[10] Malé (D.), *C. R. Acad. Sc.*, 1952, **135**, 1630.
[11] Jacquinot (P.) et Dufour (C.), *J. Physique Rad.*, 1950, **11**, 429.

INFORMATIONS

Exposition de Physique de la Société française de Physique. — La 53e exposition d'instruments et de matériel scientifique, organisée par la Société française de Physique, se tiendra au *Grand Palais des Champs-Élysées, du* 12 *au* 19 *avril* 1956. Les jours et heures d'ouverture seront les suivants :

Jeudi 12, Vendredi 13 et Lundi 16 avril de 15 h. à 20 h.
Samedi 14, Mardi 17, Mercredi 18 et Jeudi 19 avril de de 21 h. à 23 h.

Les conférences auront lieu dans la Salle des Conférences du Palais de la Découverte ; parmi celles-ci nous pouvons déjà citer :

Spectroscopie en radiofréquence, par M. C. H. Townes de l'Université de Columbia ;
Progrès récents dans l'étude du magnétisme, par M. L. Neel de l'Université de Grenoble, Membre de l'Institut ;
Questions à l'ordre du jour en géophysique, par M. E. Thellier, Professeur à la Faculté des Sciences de Paris.

Enseignement de recherche aux utilisateurs de radioéléments. Année 1956. L'enseignement de Recherche destiné aux Utilisateurs de Radioéléments, organisé conjointement par le Centre National de la Recherche Scientifique, le Commissariat à l'Énergie atomique et l'Institut National d'Hygiène, comportera en 1956 deux sessions :

1re *session :* 23 avril-2 juin ; 2e *session :* 5 novembre-1 5 décembre.

Dates limites pour les inscriptions :
1re *session :* 25 mars ; 2e *session :* 5 octobre.
Cet enseignement s'adresse aux chercheurs, tant d'organismes d'État, de laboratoires universitaires que de laboratoires privés ou industriels, désireux de se familiariser avec les techniques d'emploi des radioéléments ; il comporte des cours théoriques et des travaux pratiques (environ 2 conférences et 4 h de travaux pratiques par jour). Il comprend deux sections :

a) Chimie, Chimie-Physique, Applications industrielles.
b) Biologie-Médecine.

Ces deux sections ont une partie commune, théorique et pratique, importante ; de plus, l'emploi du temps est tel qu'il est possible aux auditeurs d'une des sections d'assister aux conférences destinées aux auditeurs de l'autre section.

Le nombre d'élèves admis à chaque session est limité ; quelques places sont réservées en outre à des auditeurs libres, dispensés des travaux pratiques. Pour suivre cet enseignement avec fruit, il est nécessaire de posséder une formation suffisante en physique et en mathématiques (fonction exponentielle, logarithmes,...). Aux candidats médecins, non licenciés ès-sciences, en particulier, il est recommandé de se préparer à ce stage par l'étude d'ouvrages élémentaires de radioactivité.

La commission qui décide des admissions tient compte, pour guider son choix, entre autres considérations, de la formation et du niveau des candidats et des raisons (projets de recherche, etc...) motivant la candidature. Les demandes de renseignements ou d'admission doivent être adressées à :
M. Grinberg, Fort de Châtillon, Fontenay-aux-Roses (Seine). Tél. : ALE 76-10 (poste 78).

Les droits d'inscription s'élèvent à 25 000 F. Seuls en sont exonérés de droit les chercheurs du C. N. R. S., de l'Institut d'Hygiène et du C. E. A. L'exonération peut en outre être éventuellement accordée à d'autres auditeurs sur demande justifiée.

SUR LES DÉFORMATIONS DANS LES PÉROVSKITES A BASE DE TERRES RARES ET D'ÉLÉMENTS DE TRANSITION TRIVALENTS

Par Félix BERTAUT et Francis FORRAT,
Laboratoire d'Électrostatique et de Physique du Métal, Institut Fourier, Grenoble.

Sommaire. — Les combinaisons ABO_3 où A est une terre rare trivalente, B un élément de transition trivalent, font partie de la classe des pérovskites déformées. On trouve deux types de déformation, l'un rhomboédrique simple, l'autre orthorhombique, associé à une maille plus grande (A et $B \sim \sqrt{2}a$, $C \sim 2a$) et appartenant au groupe d'espace D_{2h}^{16}-Pbnm. On montre que la déformation croît lorsque le rayon ionique de la terre rare décroît et que (en général) le rayon ionique de l'élément de transition croît.

Devant l'intérêt des propriétés magnétiques des ferrites des terres rares [1, 2, 3] M. le Pr Néel nous a suggéré l'étude cristallographique de la structure des corps de formule générale A_2O_3, B_2O_3 où A est une terre rare et B un élément de transition (Ti, V, Cr, Mn, De, Co, Ni) trivalent.

Les structures étudiées ici sont apparentées aux pérovskites. Deux types principaux de déformation ont été trouvés, l'un rhomboédrique, l'autre orthorhombique. Nous les décrivons successivement. Toutes les données correspondent à des corps lentement refroidis.

Déformation rhomboédrique. — Les composés rhomboédriques simples sont $LaCoO_3$ (déjà étudié par [4]) dont les paramètres sont $a = 3{,}82$ Å et $\alpha = 90°41'$ et La MnO_3 dont les paramètres sont $a = 3{,}88$ Å et $\alpha = 90°31'$. En plus, Ni induit une déformation rhomboédrique dans des solutions solides. (Avec Ni seul, une série de composés est formée dont la composition varie entre La_2O_3, 0,8 NiO et La_2O_3, 1,8 NiO ; leur structure est à l'étude.)

Les solutions solides des substances rhomboédriques restent rhomboédriques dans les systèmes $La(MnNi)O_3$ et $La(CoNi)O_3$, l'angle α augmentant légèrement dans le premier cas (de $\alpha = 90°31'$ à $90°44'$) et diminuant légèrement dans le second cas (de α $90°41'$ à $90°35'$) lorsque la concentration de Ni croît. Remarquons que Ni est trivalent dans ces composés.

Par contre, dans le système $LaCo_xMn_{1-x}O_3$ la solution solide est rhomboédrique pour $x \geqslant 0{,}75$ et orthorhombique (pseudo-cubique) pour $0{,}1 < x < 0{,}75$, comme $LaFeO_3$. Il se peut qu'une « règle de mélange » soit valable, Mn et Co entourant Fe dans la classification périodique. Mais il se peut aussi qu'une modification orthorhombique de $LaMnO_3$ existe et que nous n'ayons pas réussi à la mettre en évidence. Les tableaux I et II résument les limites des phases orthorhombiques et rhomboédriques dans les solutions solides étudiées. On remarque que Co et Ni induisent le plus fortement la structure rhomboédrique.

TABLEAU I

x	0.0	0.1	0.25	0.50	0.75	0.90	1.00
La $Mn_x Ni_{1-x}$	Rh.	Rh.	Rh.	Rh.	Rh.	Rh.	—
La $Co_x Ni_{1-x}$	Rh.	Rh.	Rh.	Rh.	Rh.	Rh.	—
La $Co_x Mn_{1-x}$	O.	O.	O.	O.	Rh.	Rh.	Rh.

Notations : O. orthorhombique.
Rh. rhomboédrique.

TABLEAU II
DÉFORMATION RHOMBOÉDRIQUE

x	0.0	0.1	0.25	0.50	0.75	0.90	1.00
La $Co_x Cr_{1-x}$	O.	O.	O.	Rh.	Rh.	Rh.	Rh.
La $Co_x Fe_{1-x}$	O.	O.	O.	O.	Rh.	Rh.	Rh.
La $Ni_x Fe_{1-x}$	O.	O.	O.	O.	Rh.	Rh.	—
La $Ni_x Cr_{1-x}$	O.	O.	O.	O.	Rh.	Rh.	—
La $Mn_x Cr_{1-x}$	O.	O.	O.	O.	Rh.	Rh.	Rh.
La $Mn_x Fe_{1-x}$	O.	O.	O.	O.	O.	Rh.	Rh.

Déformations orthorhombiques. — D'après l'aspect des diagrammes de Debye-Scherrer plusieurs degrés de déformation peuvent être distingués :

1° Déformation pseudo-cubique (type $NdCoO_3$; exemples $LaVO_3$, $LaFeO_3$, $LaCrO_3$, $CeCrO_3$, $PrCrO_3$, $PrMnO_3$) où toutes les raies peuvent être indexées dans une maille cubique double de la maille de pérovskite simple ;

2° Déformation pseudo-quadratique (type $PrCoO_3$; exemples $PrVO_3$, $CeVO_3$, $CeFeO_3$) où a est très voisin de b, et

3° Déformation franchement orthorhombique (type $GdCoO_3$).

Si, sur la base des diagrammes de Debye-Scherrer, il est possible d'assigner une maille orthorhombique ou monoclinique aux pérovskites déformées, nous nous sommes par contre heurtés aux mêmes difficultés que L. Katz [5] en ce qui concerne le choix du groupe d'espace possible. Ce n'est que grâce à l'obligeance de la Bell Telephone Company que nous avons pu disposer de quelques cristaux de ferrites de terres rares préparés par Remeika, et en particulier de $GdFeO_3$ qui nous ont permis de préciser le groupe d'espace, à savoir D_{2h}^{16}-Pbnm. L'étude des intensités et extinctions a révélé que tous les composés orthorhombiques appartiennent à ce même groupe d'espace. Elle montre également que dans tous les cas, c'est l'atome lourd qui est déplacé dans la direction de l'axe b (positions 4c). La comparaison des intensités des raies (130), (150) et (152) seule montre par exemple que le déplacement de Gd dans $GdFeO_3$ est $y = 1/16$. Dans $NdCoO_3$ (pseudo-cubique), le déplacement de Nd est de $y \approx 0{,}025$. Les cations trivalents de transition par contre se trouvent fixés dans des centres de symétrie (positions 4b des tables internationales). Peu après avoir reconnu ces faits, nous avons appris que S. Geller [6], de la Bell Telephone Company avait déjà élaboré la structure complète de $GdFeO_3$ et avait trouvé $y = 0{,}06$ pour le déplacement de Gd, en bon accord avec la valeur trouvée par nous. Les valeurs des paramètres des ferrites de Pr, Nd et La, communiquées par Geller sont également en bon accord avec les nôtres. La déformation est schématisée dans la figure 4.

Le tableau III résume les mesures des paramètres des composés A_2O_3, B_2O_3 avec A = La, Ce, Pr, Nd, Gd, Sm et B = Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co. Les cases vides correspondent soit aux structures rhomboédriques ($LaCoO_3$, $LaMnO_3$, cf. tableaux I et II). soit aux corps que nous n'avons pas pu préparer

TABLEAU III

DÉFORMATION ORTHORHOMBIQUE

		La	Ce	Pr	Nd	Sm	Gd
Ti	$\bar{a}$	3,89	3,90	3,91	3,90	3,88	Structure nouvelle
V	a	5,543	5,541	5,452	5,461	5,371	5,466
	b	$b = a$	$b = a$	5,533	5,580	5,625	5,642
	c	$c = a\sqrt{2} = 7{,}84$	$c = 7{,}807$	7,785	7,762	7,693	7,78
Cr	a	5,491	5,473	5,525	5,428	5,370	Structure nouvelle
	b	$b = a$	$b = a$	$b = a$	5,478	5,496	
	c	$c = a\sqrt{2} = 7{,}768$	$c = a\sqrt{2} = 7{,}742$	$c = a\sqrt{2} = 7{,}716$	7,691	7,647	
Mn	a		non	5,477	5,378	5,376	5,338
	b	Rhomboédrique	préparé	$b = a$	5,554	5,782	5,879
	c			$c = a\sqrt{2} = 7{,}731$	7,653	7,520	7,450
Fe	a	5,554	5,519	5,488	5,441	5,394	5,346
	b	$b = a$	5,536	5,580	5,573	5,592	5,616
	c	$c = a\sqrt{2} = 7{,}854$	7,819	7,787	7,753	7,711	7,668
Co	a		non	5,331	5,336	5,289	5,228
	b	Rhomboédrique	préparé	5,373	$b = a$	5,354	5,404
	c			7,587	$c = a\sqrt{2} = 7{,}547$	7,541	7,436

Les clichés des composés de Ti étant flous, on n'a pu indiquer qu'un paramètre moyen $\bar{a}$ de maille de pérovkite simple.

synthétiquement ($CeMnO_3$[1], $CeCoO_3$) pour des raisons de valence, soit enfin à des structures qui se trouvent en dehors de la limite de stabilité des pérovskites ($GdTiO_3$, $GdCrO_3$), structures nouvelles qui sont à l'étude.

On considère généralement le paramètre t de Goldschmidt

$$t = \frac{r_A + r_0}{(r_B + r_0)\sqrt{2}}$$

comme une mesure du degré de déformation des pérovskites. Ici r_A et r_B sont les rayons ioniques de A et B, $r_0 = 1{,}32$ Å est le rayon de l'ion O^{--}. Lorsque $t = 1$ ($SrTiO_3$) on a affaire à une pérovskite cubique. Pour des déviations faibles de l'unité, la structure est déformée. (Pour $t \gg 1$ les structures d'aragonite et de calcite sont stables, enfin pour $t \ll 1$ c'est le type ilménite qui est stable). Les rayons généralement adoptés (pour un nombre de coordination 6) sont résumés dans le tableau IV. Avec ces valeurs, le paramètre t varie entre $t = 0{,}91$ et $t = 0{,}85$ ($GdMnO_3$), cette dernière valeur coïncidant avec la plus grande déformation.

En résumé la considération du paramètre t permet de prévoir que la déformation croît lorsque

[1] *Note ajoutée à la correction des épreuves (le 9 déc. 1955) :* Nous avons réussi à préparer $CeMnO_3$ dont les paramètres sont $a = 5.537$ Å ; $b = 5.557$ Å ; $c = 7.812$ Å.

r_A décroît et que r_B croît. Cela se reflète bien sur le tableau des paramètres III.

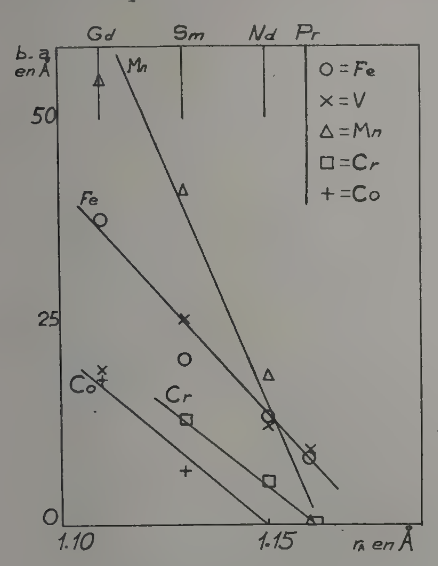


FIG. 1. — Représentation de (*b-a*) en fonction de r_A.

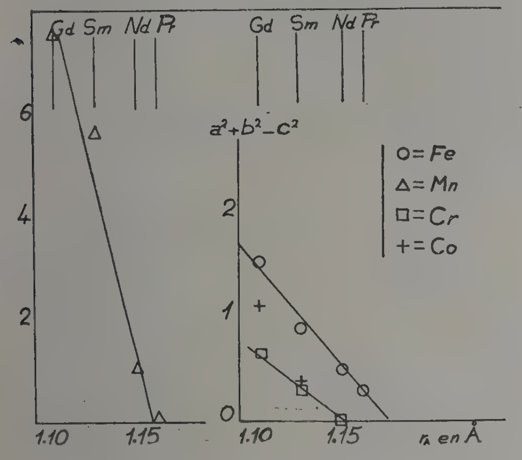


FIG. 2 et 3. — Représentation de $(a^2 + b^2 - c^2)$ en fonction de r_A.

Une autre manière de mettre en relief les relations entre les déformations et les rayons des éléments constituants consiste à choisir un paramètre, caractérisant la déformation *observée* et de suivre sa variation en fonction du rayon des éléments constituants.

Nous avons choisi les paramètres suivants $\partial_1 = a - b$ et $\partial_2 = a^2 + b^2 - c^2$. Les graphiques (*fig.* 1, 2, 3) représentent la corrélation entre ces paramètres et les rayons des éléments A (tableau IV). Là encore, on voit nettement qu'en règle générale la déformation croît lorsque r_A décroît et que r_B croît. Les exceptions sont $SmVO_3$ et $GdVO_3$ d'une part, $PrCoO_3$ et $NdCoO_3$ d'autre part où une inversion se produit. Le dernier cas peut toutefois s'expliquer par un changement de valence.

On pourrait être tenté de trouver une formule empirique reliant par exemple $b - a$ aux variations de r_A et r_B. La valeur d'une telle formule serait cependant problématique, car les rayons de r_A connus (tableau IV) correspondent à la coordination 6. De plus, les 12 voisins d'O d'un atome A ne se trouvent certainement pas à la même distance, de sorte qu'il ne faut pas attribuer une valeur absolue à la notion de rayon.

TABLEAU IV

RAYON DES IONS TRIVALENTS

A^{+++}	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Gd
r_A	1,22	1,18	1,16	1,15	1,13	1,11
B^{+++}	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni
r_B	0,69	0,65	0,64	0,70	0,67	—	—

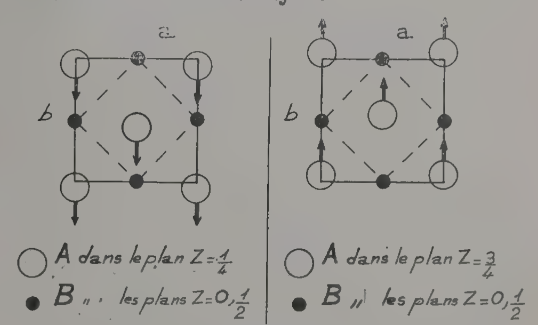


FIG. 4. — Déformation (schématique).
(En pointillé la maille simple de perovskite.)

Conclusions. On a trouvé deux sortes de déformations, rhomboédriques et orthorhombiques dans les composés A_2O_3, B_2O_3. Dans ces derniers la déformation croît en général dans l'ordre croissant des rayons des éléments trivalents et dans l'ordre décroissant des rayons des éléments des terres rares (c'est-à-dire dans l'ordre La, Ce, Pr, Nd, Sm, Gd).

L'étude des propriétés diélectriques sera faite prochainement.

Manuscrit reçu le 19 septembre 1955.

BIBLIOGRAPHIE

[1] NÉEL (L.), *C. R. Acad. Sc.*, 1954, **239**, 8 à 11.
[2] GUIOT-GUILLAIN (G.), et FORESTIER (H.), *C. R. Acad. Sc.*, 1950, **230**, 1844 ; 1952, **235**, 48.
[3] PAUTHENET (R.) et BLUM (P.), *C. R. Acad. Sc.*, 1954, **239**, 33-35.
[4] ASKHAM (F.), FANKUCHEN (I.) et WARD (E.), *J. Amer. Chem. Soc.*, 1950, **72**, 3799.
[5] KATZ (L.), *Acta Crystall.*, 1955, **8**, 121.
[6] GELLER (S.), Bell Telephone Company (communication privée).

SUR LA COURBE PARCOURS-ÉNERGIE DES ÉLECTRONS LENTS DANS LES ÉMULSIONS NUCLÉAIRES

Par Jean-Pierre LONCHAMP et Christiane GEGAUFF,
Laboratoire de Physique Corpusculaire, Université de Strasbourg.

Sommaire. — Le problème des relations parcours-énergie des électrons lents est traité d'une façon semi-théorique en tenant compte de la structure hétérogène des émulsions photographiques. Le calcul se fait en deux étapes : calcul du parcours de l'électron dans la gélatine ; détermination du nombre de grains développables en moyenne.

1. Introduction. — La détermination de la relation Parcours-Énergie des électrons de faible énergie dans les émulsions nucléaires n'a pas fait l'objet de mesures directes en dessous de 8,7 KeV. Les mesures de B. Gauthe et J. Blum [1] en dessous de 30 keV présentent une incertitude importante et toute extrapolation vers les énergies inférieures est dépourvue de sens.

On peut théoriquement déduire la courbe Parcours-Énergie des électrons de celle des protons de même vitesse, l'accord est satisfaisant pour des électrons d'énergie supérieure à 40 keV (parcours supérieur à 10 μ). En dessous de cette énergie apparaît un écart systématique, le parcours « théorique » est systématiquement plus faible que le parcours réel. A 30 KeV (parcours réel 7 μ) cet écart est déjà de 1 μ. Cet écart peut s'expliquer par l'importance accrue du « straggling » au fur et à mesure que le parcours total diminue.

La connaissance de la relation Parcours-Énergie des électrons lents est d'un intérêt primordial pour la prévision des structures des traces. Ceci nous a incités à reprendre le problème d'un point de vue semi-théorique en tenant compte de la structure hétérogène des émulsions photographiques.

Le calcul se fait en deux étapes : — calcul du parcours d'un électron d'énergie E dans la gélatine de l'émulsion ; — détermination du nombre de grains rendus développables en moyenne.

2. Parcours des électrons dans la gélatine. — A partir des valeurs du pouvoir d'arrêt atomique différentiel [2], [3] des éléments contenus dans l'émulsion, on a calculé les variations du pouvoir d'arrêt différentiel de la gélatine (1) en fonction de la vitesse des particules dans le domaine de 1 à 6 10^9 cm/s. Dans ce domaine de vitesse qui correspond pour les électrons à un domaine d'énergie de 0,3 KeV à 10,5 KeV, le pouvoir d'arrêt différentiel de la gélatine décroît de 1 435 à 1 340.

Les parcours des électrons dans l'air standard sont ceux adoptés par Tsien [4] ; ils sont affectés d'après cet auteur d'une incertitude de l'ordre de 10 %. Les résultats sont donnés dans le tableau I et dans la courbe de la figure 1. Dans le tableau I, on a porté en plus les valeurs du pouvoir d'arrêt différentiel du BrAg dans le même domaine d'énergie, celui-ci augmente de 1 900 à 3 050.

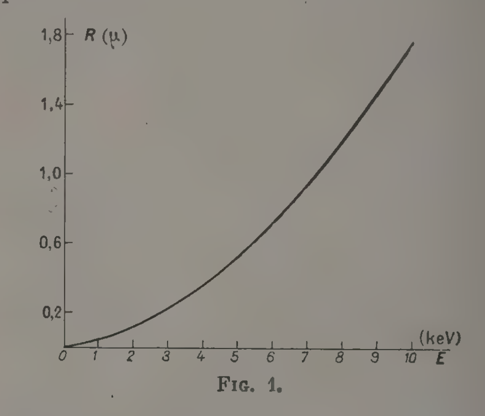


Fig. 1.

(1) Il s'agit, en fait, de tous les constituants de l'émulsion autres que le BrAg, c'est-à-dire gélatine, plastifiant, humidité ; par commodité, nous les appellerons uniquement « gélatine ».

TABLEAU I

Énergie (KeV)	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Vitesse (10^9 cm/s)	1.8	2.6	3.2	3.7	4.2	4.6	4.9	5.2	5.6	5.8
$\Delta R_0/\Delta R$ gel	1.420	1.380	1.376	1.360	1.357	1.350	1.348	1.344	1.342	1.340
ΔR_0 (mm)	0.05	0.10_5	0.15	0.19	0,24	0.25	0.30	0.34	0.35	0.40
ΔR gel (μ)	0.038	0.076	0.109	0.140	0.177	0.186	0.223	0,253	0.261	0.298
R gel (μ)	0.038 →	0.114 →	0.223 →	0.363 →	0.540 →	0.726 →	0.949 →	1.20 →	1.46 →	1.76 →
$\Delta R_0/\Delta R$ BrAg	1.900	2.650	2.800	2.890	2.940	2.975	3.000	3.025	3.040	3.050

3. Nombre de grains développables. — Nous assimilons les grains de BrAg à des sphères de diamètre moyen $\bar{d}$. Un calcul classique, analogue à celui effectué en théorie cinétique des gaz, montre que le nombre moyen de grains rencontré par une trajectoire rectiligne de 1 μ est $\bar{n} = 1.5\ C/\bar{d}$ ou C représente la concentration en volume du BrAg dans l'émulsion. Pour une Ilford G 5 : C = 0.495. $\bar{d}$ étant un paramètre important dans cette étude, nous avons utilisé la valeur $\bar{d} = 0.26_5$ μ résultat d'une mesure au microscope électronique effectuée par C. Gegauff et J. Boissier [5]. On a alors $\bar{n} = 2.80$. Il en résulte qu'une trajectoire rectiligne de 0.36 μ rencontre en moyenne 1 grain.

Il faut maintenant tenir compte du fait qu'aux énergies envisagées les trajectoires des électrons sont affectées d'un « scattering » très important. Le rapport entre le parcours vrai et la distance entre 2 points d'une trajectoire d'électrons en fin de parcours peut être estimé en moyenne égal à 1.4 dans l'émulsion photographique.

Compte tenu de ce « scattering », on peut dire qu'une trajectoire réelle de 0.5 μ rencontrera en moyenne 1 grain. D'après la figure 1, l'énergie correspondante de l'électron est 4,75 KeV.

Pour un électron d'énergie supérieure capable de faire dans la gélatine un trajet moyen L, il faut tenir compte du fait que l'électron aura, en traversant un premier grain, parcouru dans le BrAg une distance moyenne de $2/3\ \bar{d}$ ce qui fait, compte tenu du « straggling » une distance de ~ 0.25 μ. Désignons par ΔR l'équivalent de ce parcours compté dans la gélatine. A la sortie du premier grain l'électron sera capable d'effectuer dans la gélatine un parcours résiduel de $L' = L - \Delta R$.

Le calcul se poursuit de la même façon de proche en proche. Il convient de remarquer que ΔR, équivalent en gélatine, des 0.25 μ traversé dans le BrAg sera fonction de la vitesse moyenne de l'électron lors de la traversée du grain.

Exemple : électron d'énergie initiale 8 KeV. Le 1er grain sera traversé lorsque l'électron aura une énergie comprise entre 8 KeV et 6 KeV (cf. *fig.* 1) en moyenne sa vitesse sera 4.9 10^9 cm s^{-1} pour cette vitesse (cf. Tableau 1)

$$\Delta R \text{ gel} / \Delta R \text{ BrAg} = 3\,012 / 1\,346 = 2.24.$$

Le parcours équivalent à 0.25 μ de BrAg sera donc $\Delta R = 0.56$ μ de gélatine. Le parcours restant sera donc $L' = 1.20 - 0.56 = 0.64$ μ de gélatine. L'électron traversera en moyenne un second grain, un calcul en tout point analogue montre qu'à la sortie de ce second grain l'électron aura un parcours résiduel de 0.10 μ. Sur ce parcours l'électron rencontrera un moyenne 0.20 grains.

Au total, un électron de 8 KeV rencontrera en moyenne 2.20 grains, ce qui veut dire que sur 100 électrons de 8 KeV, il y en aura par exemple 20 qui traverseront 3 grains et 80 qui n'en traverseront que 2.

Résultats : Entre 0 et 10 KeV, on a obtenu les résultats du Tableau II.

TABLEAU II

Énergie (KeV)	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Nombre moyen de grains	0,08	0,22	0,45	0,72	1,00	1,37	1,80	2,20	2,70	3,20

4. Discussion. — Le nombre de grains traversé par un électron d'énergie donnée tel que nous venons de le calculer à partir de considérations géométriques et énergétiques représente-t-il le nombre de grains rendus effectivement développables ?

On peut estimer le seuil de développabilité d'un grain d'une émulsion G 5 en partant de la trace d'une particule au minimum d'ionisation (perte d'énergie spécifique dans l'air 2,2 KeV/cm) qui rend développable environ 36 grains sur les 275 qu'elle traverse sur 100 μ. On déduit de cette valeur que seuls les grains dans lesquels la particule a parcouru 0.25 μ sont rendus développables. Au minimum d'ionisation, la perte d'énergie spécifique dans le BrAg est d'environ 0.7 KeV/μ, ceci nous mène à un seuil de développabilité de l'ordre de 180 électrons-volt.

Dans le domaine d'énergie de 1 à 10 KeV pour un électron, la perte d'énergie spécifique dans le BrAg varie de 27 à 7 KeV/μ. Pour atteindre le seuil de développabilité le parcours de l'électron dans un grain varie donc de ~ 7 mμ à 26 mμ.

Donc, en dessous de 10 KeV, le parcours minimum par grain pour rendre celui-ci développable est au plus égal au 1/10 du diamètre moyen d'un grain. On calcule à partir de ces données que seul moins de 1 % des grains traversés ne sont pas rendus développables.

Les nombres donnés dans le tableau II représentent donc à 1 % près non seulement le nombre de grains traversés en moyenne, mais aussi le nombre de grains rendus développables en moyenne.

Manuscrit reçu le 21 septembre 1955.

BIBLIOGRAPHIE

[1] GAUTHE (B.) BLUM (J.), *C. R. Acad. Sc.*, 1952, **234**, 2189.

[2] CUER (P.), *Thèse*, Paris, 1947.

[3] WILKINS (J. J.), *A. E. R. E.*, Report G/R 664, Harwell, 1951.

[4] TSIEN, *J. Physique Rad.*, 1947, **8**, 269.

[5] GEGAUFF (C.) et BOISSIER (J.), *J. Physique Rad.*, 1956, **17**, 159.

DÉVIATIONS A LA LOI DE CURIE-WEISS DANS LES COMPOSÉS CUIVRIQUES

Par N. PERAKIS et Mlle A. SERRES,
Laboratoire Pierre-Weiss, Institut de Physique, Strasbourg.
T. KARANTASSIS,
Laboratoire de Chimie minérale, Université d'Athènes.

Sommaire. — Le comportement thermomagnétique des composés $CuCl_2$, $CuBr_2$, CuO et Cu $[CH_3COO]_2.H_2O$, tous de structure monoclinique, est essentiellement le même : la susceptibilité passe par un maximum avant de s'exprimer (au-dessus de 1 000° K dans CuO) par une loi de Curie-Weiss de constante 0,45. Cette valeur se confond avec la constante de Curie $C_A = 0,451$ de Cu $[NH_2SO_3]_2.2H_2O$, caractérisée par le nombre de magnétons 1,90. Ce nombre représente la plus grande densité en porteurs de moment, libres de liaisons de Néel, pour tous ces sels pris dans le même état de dilution magnétique, exprimé par la relation de Curie $\chi_A = C_A \theta^{-1}$ ($\theta = T - \Theta$). Les déviations qui s'y manifestent au-dessous de la température $\theta_a = T_a - \Theta$ dériveraient du même paramagnétisme normal, que caractérise la relation $p = g[S(S+1)]^{1/2}$, $g = 2,19$, $S = 1/2$, par adjonction d'une interaction de même nature (intégrale d'échange négative).

1. Introduction. — La plupart des composés de l'ions Cu^{2+}, $3d^9$, ^2D, de comportement thermomagnétique connu possèdent un paramagnétisme de Curie-Weiss de constante 0,45 en moyenne. Relativement restreint le plus souvent, l'intervalle de température exploré s'étend rarement au-dessus de 600 et au-dessous de 80° K. Plutôt faible en général, les points de Curie observés deviennent négligeables dans les sels magnétiquement dilués, tel que l'amidosulfonate $[NH_2SO_3]_2Cu.2H_2O$, d'équation d'état $\chi_A T = 0,451 \pm 0,002$, déterminée [1] entre 86 et 290° K. La droite A la représente dans le plan ($1/\chi_A$, T) de la figure 1, où χ_A est la susceptibilité moléculaire corrigée du diamagnétisme du reste de la molécule. La constante de Curie $C_A = 0,451$, correspondant au moment 1,90 μ_B, est caractérisée par la relation $p = g[S(S+1)]^{1/2}$ (1), la différence entre les nombres de magnétons 1,90 et 1,73 ($g = 2$, $S = 1/2$) indiquant un blocage incomplet de l'orbite, d'accord avec les estimations du facteur spectroscopique g : la valeur moyenne (de poudre) $g = 2,19$ calculée au moyen de la relation (1) où $S = 1/2$ et $p = 1,90$, diffère peu de la valeur 2,17 déduite d'observations de résonance paramagnétique effectuées, entre 290 et 12°K, sur le cobalticyanure $[Co(CN)_6]_4 Cu_6$ à l'état de poudre [2], pour lequel $\Theta = -1,5$ entre 289 et 3°K.

Paramagnétisme de Curie-Weiss de constante 0,45 en moyenne, voilà essentiellement caractérisé le comportement thermomagnétique habituel des sels cuivriques solides, aux basses et moyennes températures tout au moins. A ces températures-là, les composés

$CuCl_2$, $CuBr_2$, CuO et $Cu(CH_3COO)_2.H_2O$,

dont l'étude fait l'objet de cet exposé, se comportent anormalement ; leur paramagnétisme passe par un maximum avant de s'exprimer par une relation de Curie-Weiss, qui dans le cas de CuO apparaît au-dessus de 1 000° K. Toutefois, ce comportement de l'ion Cu^{2+} paraîtra moins anormal, sinon moins inhabituel, quand on aura dit que des écarts à la loi de Curie ont été observés [3] à très basse température dans des sels aussi magnétiquement dilués que

$CuSO_4.5H_2O$ et $CuK_2(SO_4)_2.6H_2O$.

Les composés cuivriques considérés ici cristallisent tous dans le système monoclinique. D'une façon générale, il s'agit d'une structure en chaînes de groupements plans Cu-4M, M étant successivement Br, Cl et O. La distance Cu-M est de 2,3 Å dans $CuBr_2$ et $CuCl_2$, de 2,0 Å dans CuO et $Cu(CH_3COO)_2.H_2O$. Le tableau I contient les

TABLEAU I.

SUBTANCE	DIMENSIONS DE LA CELLULE-UNITÉ :			
	a	*b*	*c*	β
$CuBr_2$.	7,18 Å	3,46 Å	7,14 Å	121°15′
$CuCl_2$.	6,85	3,30	6,70	121°
CuO.	4,65	3,41	5,11	99°29′
$Cu(CH_3COO)_2.H_2O$	13,15	8,52	13,90	117°0′

dimensions de la cellule élémentaire de chacun de ces composés, dont la structure particulière sera évoquée par la suite dans la mesure où elle peut s'intégrer utilement dans le texte.

2. Détails techniques. — Les composés $Cu(CH_3COO)_2.H_2O$, $CuBr_2$ et CuO ont été étudiés par nous, de la température de l'azote liquide à 289, 645 et 1 185°K respectivement. Entre les points fixes — 192, — 79 et — 24° C, toute une gamme de températures a été réalisée, par *ordre croissant* et avec la précision du degré, au moyen

d'un bain d'alcool refroidi dans l'azote liquide. Nous reviendrons ultérieurement sur ce procédé d'obtention de basses températures, déjà utilisé à plusieurs reprises et notamment dans l'étude cryomagnétique des cobalticyanures de nickel et de cuivre [2].

Les substances étaient scellées sous vide dans des ampoules de quartz dont on avait fait l'étude thermomagnétique. Les susceptibilités étaient mesurées au moyen du pendule de translation, les températures à l'aide de couples étalonnés magnétiquement. Des champs de 6 100, 5 600 et 3 700 œrsteds ont été utilisés.

3. Chlorure cuivrique : $CuCl_2$. — Abordée par Honda et Ishiwara [4] l'étude magnétique de $CuCl_2$ a été reprise par de Haas et Gorter [5] d'une part, Klemm et Schüth [6] d'autre part. Les mesures de ces derniers auteurs, étendues jusqu'à 395°C, complètent l'étude cryomagnétique plus détaillée des premiers, ainsi que le montre la courbe B de la figure 1. Pour le diamagnétisme de l'ion Cl^- on a admis la valeur [7] — $23,4.10^{-6}$.

De 246 à 668°K — probablement jusqu'à sa température de décomposition, 750°K selon Honda et Ishiwara — le chlorure cuivrique suit la loi de Weiss $\chi_A\ (T + 57) = 0{,}456 \pm 0{,}007$. Au-dessous de $T_a = 246$°K sa susceptibilité croît d'abord, mais moins vite que ne le veut cette loi, jusqu'à $T_c = 69{,}2$°K où elle est maximum : $\chi_{A_m} = 2\ 415.10^{-6}$; elle décroît ensuite et devient probablement constante ($\chi_A \simeq 1\ 800.10^{-6}$) vers 14°K, ainsi qu'on peut le voir sur le graphique 4.

Les résultats de Gorter et de Haas ont été confirmés par Starr, Bitter et Kaufmann [8], qui n'ont observé aucune dépendance de la susceptibilité avec le champ. Nous n'en avons pas observé non plus dans les composés que nous avons étudiés, tout au moins dans l'amidosulfonate, l'acétate et l'oxyde cuivriques qui étaient magnétiquement purs.

Dans le sel hydraté $CuCl_2.2H_2O$, étudié à l'état de cristal unique [8], la susceptibilité est maximum pour $T_c = 4{,}33$°K, température caractérisée par une anomalie de la chaleur spécifique [10], le paramagnétisme de Weiss $\chi_A(T + 5) = 0{,}45$ se manifestant au-dessus de 14°K. χ_A est constant audessous de 3,5°K avec la valeur $28\ 440.10^{-6}$, que ne devrait pas dépasser sensiblement la susceptibilité maximum.

4. Bromure cuivrique : $CuBr_2$. — Nous avons dû préciser le comportement thermomagnétique de ce composé, étudié antérieurement par Honda et Ishiwara [4] et Klemm et Schuth [6].

Gris foncé virant légèrement au vert, les microcristaux de bromure cuivrique utilisés ont été préparés et analysés par nous. Le contenu de cuivre de l'échantillon était 28,76 pour 100, le contenu théorique étant 28,45 pour 100. On a observé une légère sensibilité au champ. Traduits par la courbe C de la figure 1, les résultats de nos mesures sont consignés dans le tableau II, où χ est la suscepti-

TABLEAU II

T(°K)	$\chi.10^6$	$\chi_A.10^6$	T(°K)	$\chi.10^6$	$\chi_A.10^6$
I. $CuBr_2$ = 223,40					
90	2,947	728	219	3,289	804
92	2,893	716	224	3,294	805
106	3,035	747	229	3,275	801
115	3,129	768	237	3,262	798
139	3,241	793	243,5	3,245	794
151	3,275	801	247	3,249	795
158	3,304	807	253	3,240	793
164	3,323	812	257,5	3,229	791
169	3,314	810	259	3,213	787
176	3,317	810	264,5	3,199	784
184	3,323	812	266,1	3,194	783
189	3,338	815	292,7	3,074	756
194	3,323	812	293,6	3,100	762
198	3,310	809	341,6	2,926	723
206	3,304	807	436,5	2,621	655
212	3,307	808	526,7	2,315	586
216	3,302	807	644,5	1,938	502
II. CuO = 79,57					
86	1,974	169,6	397	3,229	270
100	1,961	168,6	411	3,254	271,5
120	1,963	168,8	425,5	3,261	272
125	1,957	168,3	441	3,272	273
130	1,962	168,7	455	3,289	274
136	1,961	168,6	470	3,303	275
151	2,045	175	485	3,307	276
158	2,064	177	498	3,317	276,5
168	2,129	182	510	3,331	277,5
179	2,241	191	532	3,338	278
184	2,294	195	545	3,348	279
188	2,330	198	561	3,359	280
196	2,469	209	575	3,356	279,5
198	2,498	211	611	3,349	279
200	2,538	215	638	3,338	278
216	2,695	227	677	3,318	276,5
220	2,714	229	723	3,296	275
250	2,873	241	780	3,263	272
287,1	2,982	250	831	3,208	268
289,6	3,003	252	880	3,164	264,5
300,3	3,033	254	947	3,10	259
314,4	3,073	257	1 013	3,03	254
330,8	3,108	260	1 078	2,94	247
352,0	3,150	263	294,3	3,009	252
368,1	3,190	266	1 120	2,87	241
384	3,201	267	1 185	2,8	235
III. $Cu(CH_3COO)_2.H_2O$ = 199,68					
(G) 82,8	—	378	180	3,490	765
84	0,51	170	(G) 190,7	—	809
85	0,54	176	203	3,733	813
86	0,54	176	208	3,862	839
87,5	0,610	190	217	3,890	845
91	0,752	218	(G) 219,9	—	853
94	0,843	236	(G) 252,3	—	884
95	0,913	250	253,0	4,116	890
98	1,068	281	254,0	4,153	897
.07	1,460	360	258,7	4,132	893
(G) 108,1	—	525	274,8	4,151	897
111	1,594	386	280,1	4,174	901
114	1,770	421	286,5	4,100	887
117	1,946	457	287,8	4,062	879
128	1,957	459	288,7	4,069	881
(G) 144,3	—	686	(G) 304,4	—	858
159	3,072	681			

bilité spécifique et χ_A la susceptibilité moléculaire corrigée du diamagnétisme du reste de la molécule. On a admis pour le diamagnétisme de l'ion Br^- la valeur [7] — $34{,}6.10^{-6}$.

Le comportement thermomagnétique de $CuBr_2$ est analogue à celui de $CuCl_2$, son isomorphe : entre $T_a = 436°$ et 645°K (1), la variation de χ_A est exprimée par la relation de Curie-Weiss $\chi_A(T + 246) = 0{,}450$, $1/\chi_A$ étant minimum ($\chi_{A_m} = 815.10^{-6}$) pour $T_c = 189°K$ — température égale à la différence des points de Curie des deux sels. Toutefois, ce minimum est sensiblement plus aplati que celui relatif à $CuCl_2$ — situé, il est vrai, à température beaucoup plus basse.

5. **Oxyde cuivrique : CuO.** — Des études magnétiques antérieures, toutes incomplètes, dues aux physiciens japonais et allemands déjà cités et à Birch [11], nous retiendrons surtout celle de ce dernier, dont la technique était comparable à la nôtre et l'oxyde de pureté contrôlée. Ses mesures

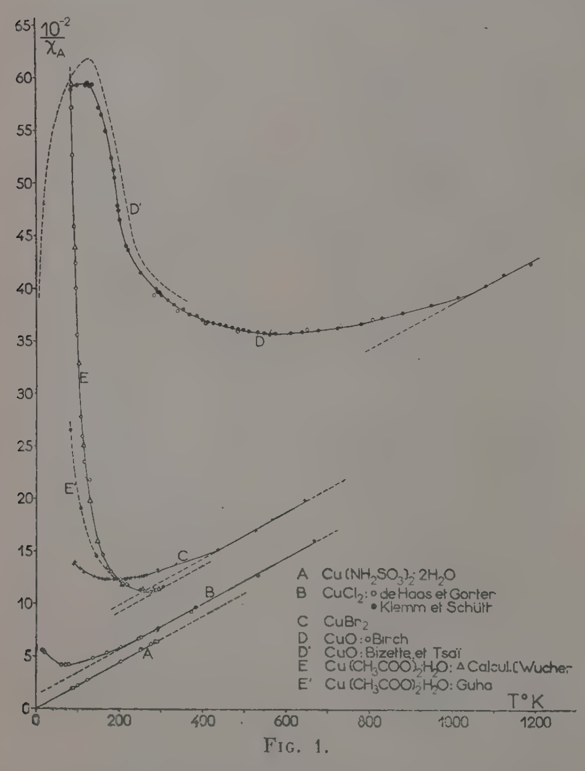


FIG. 1.

s'accordent bien avec les nôtres dans tout l'intervalle de température qui leur est commun, ainsi qu'on peut le voir sur le graphique D de la figure 1, qui traduit la partie du tableau II correspondant à CuO($\chi_{O^{2-}} = -12{,}6.10^{6}$, Pauling).

(1) Température proche de la température de décomposition du sel, dans le vide.

Poudre vert foncé, l'échantillon d'oxyde cuivrique utilisé était le même que celui qui avait servi dans l'étude de la semi-conductivité de Cu_2O [12]. Il a été préparé et analysé à Londres par Johnson, Matthey et Cie (laboratory n° 4 403). Sensiblement stoechiométrique et totalement libre d'impuretés ferro- et para-magnétiques, il contenait 0,01 pour 100 de SiO_2 et des traces de Pb, Bi, Na, Ca et Mg.

Au-dessus de 250°K la susceptibilité varie très peu avec la température, si peu que sa valeur maximum, $\chi_{A_m} = 280.10^{-6}$, est très sensiblement la même entre 540 et 580°K ; d'où le minimum très aplati présenté par la courbe D autour de $T_c = 560°K$. Au-dessous de 230°K χ_A décroît vite, atteignant vers 136°K la valeur 169.10^{-6}, invariable, à 0,6 pour 100 près, jusqu'à 86°K, limite inférieure de l'intervalle de températures exploré. Dans leur étude cryomagnétique de CuO, représentée par la courbe D' (*fig.* 1), Bizette et Tsaï [13] ont observé une remontée de la susceptibilité au-dessous de 130°K, qu'ils attribuent en partie à un écart de la stoechiométricité de leur produit.

La valeur 169.10^{-6} se confond avec la limite inférieure de la susceptibilité de la structure antiferromagnétique révélée dans CuO au-dessous de 230°K par l'étude du spectre de diffraction des neutrons (2). Brock-House [14], auteur de cette étude, attribue à cette température — dans le voisinage de laquelle une faible anomalie de la chaleur spécifique a été observée [15] — les propriétés d'un point de Néel, avec mise en jeu de liaisons antiferromagnétiques entre plans d'atomes Cu, des plans $\bar{2}02$, agissant par l'intermédiaire d'atomes d'oxygène. Cette structure rappelle celle de l'acétate cuivrique monohydraté, étudié dans le paragraphe suivant. Elle suggère la présence dans le cristal d'oxyde cuivrique de paires d'ions Cu^{2+}, formant l'« ion » métallique d'associations complexes $(CuO)_2$, complètement dissociées vers $T_a = 1\,050°K$ où, d'après nos mesures, apparaîtrait le paramagnétisme de Curie-Weiss $\chi_A\,(T + 745) = 0{,}45$.

6. Acétate cuivrique monohydraté : $Cu(CH_3COO)_2.H_2O$.

On doit à Guha [16] la première étude cryomagnétique de ce complexe. Ses résultats, marqués G, et les nôtres sont reproduits par la dernière partie du tableau II, représentée par les courbes E et E' de la figure 1. On a admis pour le diamagnétisme du reste de la molécule la valeur calculée -68.10^{-6}. Avec l'acétate on ne pouvait guère dépasser la température ambiante, où il est très stable.

(2) La raie observée dans ce spectre est d'origine magnétique et correspond à une cellule élémentaire deux fois plus grande que la cellule normale.

Maximum vers $T_c = 280°K$ ($\chi_{A_m} = 900.10^{-6}$), le paramagnétisme de l'ion Cu^{2+} varie peu entre 304 et 235°K. Dans cette région nos mesures concordent avec celles de Guha. Ensuite, ainsi que dans CuO, χ_A décroît très vite avec la température, plus vite que ne l'indiquent les résultats de Guha, comme si dans le monocristal étudié par cet auteur il y avait une impureté à paramagnétisme normal, due peut-être à un début de décomposition. A 84°K la susceptibilité spécifique mesurée ne dépasse guère $0,5.10^{-6}$ ($\chi_A = 170.10^{-6}$), de sorte qu'il n'est pas facile de se rendre compte de l'évolution ultérieure de χ_A. Cependant, le net ralentissement observé (3) dans la décroissance de la susceptibilité vers 88°K semble annoncer un faible paramagnétisme constant, qu'on pourrait situer entre 60 et 20°K d'après le spectre de résonance paramagnétique de l'acétate, étudié notamment par Bleaney et Bowers [18]. Toutefois, le spectre n'étant plus visible à 20° K, une remontée de la susceptibilité est exclue.

La variation thermique de sa susceptibilité laissait prévoir pour l'acétate un spectre de résonance plutôt différent de celui des composés ordinaires de l'ion cuivrique. En fait, Bleaney et Bowers l'ont trouvé semblable au spectre des sels de l'ion Ni^{2+}, équivalent à Cu^{3+}, de spin $S = 1$. Et pour expliquer la décroissance avec la température de la susceptibilité et de l'intensité du spectre, ils ont admis la formation de spins à deux électrons par couplage d'ions Cu^{2+}, avec mise en jeu d'actions d'échange, voire de super-échange agissant par l'intermédiaire d'atomes d'oxygène. Par suite de l'interaction des spins à deux électrons il y aurait formation de deux états, d'un singlet, avec les spins antiparallèles, et d'un triplet, avec les spins parallèles. Le premier serait non magnétique, le second paramagnétique, avec $S = 1$, les ions cuivre passant à températures décroissantes de celui-ci à celui-là et le paramagnétisme du sel diminuant jusqu'à une valeur constante très faible, peut-être nulle. Ce processus suppose que le singlet est situé au-dessous du triplet, séparé par un intervalle de l'ordre de 450 k, d'accord avec la décroissance de l'intensité du spectre de résonance avec la température, quantitativement étudiée par Bleaney et Bowers.

La théorie que ces auteurs ont édifiée sur ces données s'accorde bien avec les mesures de susceptibilité, avec les nôtres surtout effectuées sur un produit soigneusement purifié par nous. Il en est de même d'une théorie analogue due à Wucher — qui s'applique aussi au cas de trois ions magnétiques [19] : les valeurs calculées au moyen de la formule :

$$\frac{1}{\chi_A} = \frac{(3e^{\tau} + 1)T}{1,8\, e^{\tau}}, \quad \text{où} \quad \tau = \frac{J}{kT} \quad \text{avec} - J = 412\ k,$$

(3) Il nous avait échappé dans une étude préliminaire moins détaillée [17].

se placent bien sur la courbe E de la figure 1.

Étudiée par Niekerck et Schoening [20], la structure de l'acétate cuivrique hydraté est telle que Bleaney et Bowers l'ont prévue. Elle pourrait être imaginée suivant le schéma de la figure 2 : quatre atomes d'oxygène, dans le même plan, à 1,97 Å d'un atome de cuivre ; normalement à ce plan, au-dessus et au-dessous, respectivement à 2,20 et 2,64 Å, une molécule d'eau et un atome de

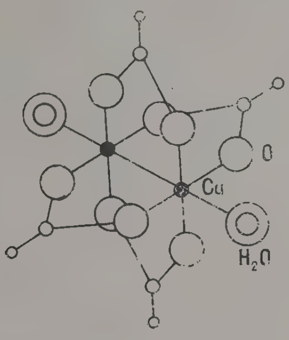


Fig. 2.

cuivre. La distance Cu^{2+} — Cu^{2+} et le signe négatif de l'intégrale d'échange dans la théorie de Bleaney et Bowers témoignent de la nature antiferromagnétique des liaisons entre ions cuivre dans l'acétate.

Ces liaisons devraient se dissiper à température relativement basse dans un sel aussi magnétiquement dilué que l'acétate cuivrique hydraté. Sur la courbe ($1/\chi_{A_m}$, Θ) de la figure 3, qui relie l'inverse

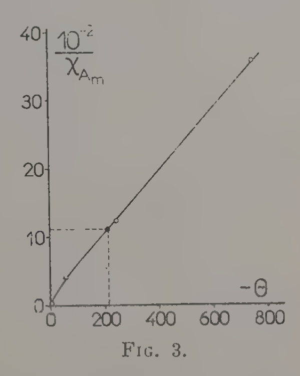


Fig. 3.

de la susceptibilité maximum au point de Curie dans $CuCl_2.2H_2O$, $CuCl_2$, $CuBr_2$ et CuO, le point relatif à $Cu(CH_3COO)_2.H_2O$ aurait pour abscisse $-\Theta = 215°$ Si, comme c'est probable, le moment de l'ion cuivrique libre de liaisons antiferromagnétiques était exprimé dans l'acétate par le nombre 1,90 μ_B, le paramagnétisme de Curie-Weiss $\chi_A(T + 215) = 0,451$ s'y manifesterait, d'après le tableau III, un peu au-dessus de 305° K

($T_a \simeq 310$°K), température proche de la température de décomposition du sel.

TABLEAU III

T(°K)	$\chi_A(T + 215) = 0{,}451$
286	0,444
288	0,442
289	0,444
(G) 304	0,445

7. Discussion. — Le comportement thermomagnétique des sels que nous venons d'étudier est très sensiblement le même — le tableau IV en contient les caractéristiques essentielles : à partir d'une valeur probablement constante, le paramagnétisme du sel croît avec la température, passe par un maximum, pour s'exprimer finalement par une loi de Weiss de constante 0,45. Cette valeur se confond avec la constante de Curie $C_A = 0{,}451$ de $Cu[NH_2SO_3]_2.2H_2O$, caractérisée par le nombre de magnétons 1,90. Ce nombre représente la plus grande densité magnétique pour tous les sels, libres de liaisons de Néel, atteinte à la température T_a. Au-dessus de cette température le nombre de porteurs de moment est le même dans tous les sels, pris dans l'état de dilution magnétique, le même pour tous, exprimé par la droite de Curie $\chi_A = C_A\,\theta^{-1}$ ($\theta = T - \Theta$) de la figure 4. Le nombre de porteurs diminuera immédiatement au-dessous de T_a, par suite de l'apparition dans le sel de paires d'ions Cu^{2+} couplés antiparallèlement, à condition que Θ conserve sa valeur. Dans cette hypothèse, la courbe traduirait au-dessous de $\theta_a = T_a - \Theta$ la double variation de la susceptibilité et de la densité en porteurs du sel, la première croissant quand la température décroît, la seconde diminuant avec elle. On comprend alors que dans les composés à faible Θ le maximum de susceptibilité soit déplacé vers les basses températures, où une valeur élevée de χ_A est compatible avec un nombre relativement faible de porteurs, la forme du maximum et la densité magnétique qui y correspond dépendant de la valeur du rapport T_a/T_c. Cette densité sera d'autant plus grande et la décroissance de χ_A au-dessous de T_c d'autant plus rapide que ce rapport sera plus près de l'unité (4). C'est le cas de l'acétate cuivrique, dont la susceptibilité décroît très rapidement au-dessous de $\theta_c = T_c - \Theta$ et dont la densité magnétique à cette température représente plus de 98 pour 100 de la densité maximum, ainsi qu'on peut le voir sur le tableau IV et la graphique de la figure 4.

TABLEAU IV

	$-\Theta$°	T_c(°K)	T_a(°K)	T_a/T	$\chi_{Am}.10^6$	$\chi_{Am}.\theta_c/C_A$
$Cu(NH_2SO_3)_2.2H_2O$	0				(5)	
$CuCl_2.2H_2O$	5	4,33	∼ 14	∼ 3,5	∼ 28 500	0,59
$CuCl_2$	57	69,2	246	3,5	2 415	0,676
$CuBr_2$	246	189	436	2,3	815	0,785
CuO	745	560	∼ 1 050	1,9	280	0,809
$Cu(CH_3COO)_2.H_2O$	215	280	∼ 310	1,1	900	0,987

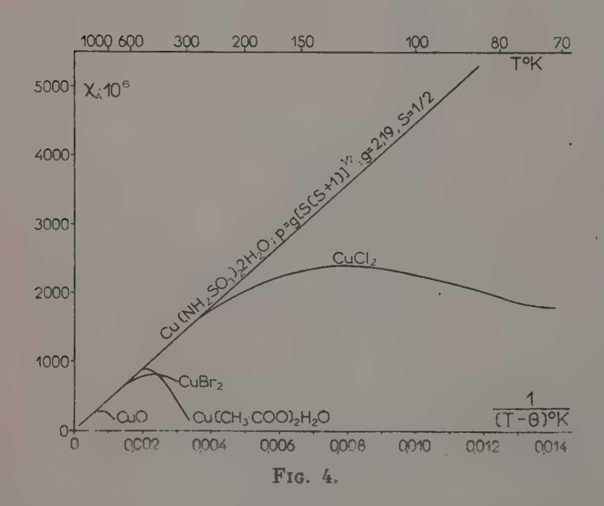


FIG. 4.

Ce graphique met bien en évidence l'origine commune et la similitude des déviations observées : elles dérivent toutes du même paramagnétisme normal caractérisé par le nombre de magnétons $p = g[S(S+1)]^{1/2}$ ($g = 2{,}19$, $S = 1/2$), par adjonction d'une interaction de même nature (intégrale d'échange négative) et d'ordre de grandeur $k\theta_a$. Un Θ nul étant exclu, des déviations devraient se manifester également dans $Cu(NH_2SO_3)_2.2H_2O$, qui concrétise ici ce paramagnétisme normal. Préparé par nous, ce complexe était magnétiquement pur, son contenu de cuivre étant, à moins de 1 pour 100 près, le contenu théorique.

Nous remercions le Pr G. Foëx, Directeur de l'Institut de Physique, dont les suggestions et les commentaires ont grandement facilité cette rédaction.

Manuscrit reçu le 12 octobre 1955.

(4) Le rapport Θ/T_c, considéré habituellement, est égal à 0,8 pour l'acétate et le chlorure, à 1,3 pour le bromure et l'oxyde.

(5) On comprend que la valeur de χ_{Am} calculée à partir de la relation $\chi_A(T_c + 5) = 0{,}45$ soit trop forte, ainsi que Van den Handel, Gijsman et Poulis le font remarquer [9].

BIBLIOGRAPHIE

[1] Perakis (N.) et Karantassis (T.), *C.R. Acad. Sc.*, 1955, **240**, 1407.
[2] Perakis (N.), Wucher (J.) et Gijsman (H. M), *C. R. Acad. Sc.*, 1954, **239**, 243 ; Wucher (J.), Karantassis (T.) et Perakis (N.), *C. R. Acad. Sc.*, 1954, **238**, 1647.
[3] Gorter (C. J.), *Paramagnetic relaxation.* Elsevier Publishing Company, New York, 1947, **113**, 114.
[4] Honda (K.) et Ishiwara (T.), *Science Reports of Tokyo*, 1915, **4**, 215.
[5] De Haas (W. J.) et Gorter (C. J.), *Comm. Leiden*, 1931, **215a**, 4.
[6] Klemm (W.) et Schüth (W.), *Z. f. anorg. Chem.*, 1931, **203**, 104.
[7] Selwood (P.), *Magnetochemistry*, Intersc. Publishers, New-York, 1943, 36.
[8] Starr (C.), Bitter (F.) et Kaufmann (A. R.), *Phys. Rev.*, 1940, **58**, 977.
[9] Van den Handel (J.), Gijsman (H. M.) et Poulis (N. J.), *Physica*, 1952, **18**, 862.
10] Friedberg (S. A.), *Physica*, 1952, **18**, 714.
[11] Birch (F.), *J. Physique Rad.*, 1928, **9**, 137.
[12] Perakis (N.) et Serres (Mlle A.), *J. Physique Rad.*, 1955, **16**, 387.
[13] Bizette (H.) et Tsai (B.), *C. R. Acad. Sc.*, 1955, **241**, 182.
[14] Brock-House (B. N.), *Phys. Rev.*, 1954, **94**, 781.
[15] Hu (J. H.) et Johnston (H.), *J. Amer. Chem. Soc.*, 1953, **75**, 2471 ; Assayag (G.) et Bizette (H.), *C. R. Acad. Sc.*, 1954, **239**, 238.
[16] Cuha (B. C.), *Proc. Roy. Soc.*, 1951, **206**, 353.
[17] Foëx (G.), Karantassis (T.) et Perakis (N.), *C. R. Acad. Sc.*, 1953, **237**, 982.
[18] Bleaney (B.) et Bowers (K. D.), *Proc. Roy. Soc.*, 1952. **214**, 451 ; Lancaster (F. W.) et Gordy (W.), *J. Chem. Phys.*, 1951, **19**, 1181 ; Abe (H.) et Shimada (J.), *Phys. Rev.*, 1953, **90**, 316.
[19] Wucher (J.), et Gijsman (H. M.), *Physica*, 1954, **20**, 361 ; Foëx (G.), Tsai (B.) et Wucher (J.), *C. R. Acad. Sc.*, 1951, **233**, 1432.
[20] Niekerck (J. N.) et Schoening (F. R. D.), *Acta Cryst.*, 1953, **6**, 227.

REVUE DES LIVRES

de Laharpe, **Notes et formules de l'ingénieur.** (1 vol., 12,5 × 19 cm, 1850 + xliii + xxv pages, *Albin Michel*, Paris, 1955.) — Volume IV de la 23e édition, entièrement refondue sous la direction de MM. M. Denis-Papin et J. Vallot, du formulaire de Laharpe. Il contient les parties II, III et IV de l'ensemble consacré à l'électrotechnique.

La partie II consacrée à l'Électrotechnique appliquée est rédigée par MM. M. Denis-Papin et A. Fouillée ; la partie III, qui traite des télécommunications, par M. C. Cardot ; la partie IV, de la Traction électrique par MM. Chêne, Desmadryl, Labadie, Kieffer, Bonnet, Barraut et Amet. Cet important ouvrage contient, sur toutes les applications industrielles de l'électricité, un nombre considérable de données (Descriptions, formules, tables numériques, schémas, graphiques, etc.). Un bon index alphabétique des matières en rend la consultation aisée. J. L.

Denis-Papin (M.), **Aide-Mémoire de Mécanique et Physique générale.** (1 vol., 10 × 15 cm, xxxix, 222 et lxiv p., Dunod, Paris, 1955.)

Cinquième édition de l'aide-mémoire bien connu depuis 1940. Très amélioré dans sa présentation, il s'est accru de notions de mécanique analytique et de développements plus substantiels sur l'électronique — assez curieusement classées dans la 8e partie intitulée : Déplacements et vibrations élastiques et électromagnétiques. L'index alphabétique, fort complet, permet d'ailleurs de les y trouver sans peine.

Denis-Papin (M.) et Vallot (J.), **Aide-mémoire de Métrologie générale.** (2 vol., 10 × 15 cm, 1er vol. xcix, 222 et xlvii p., 2e vol., 192 et lxiv p., Dunod, Paris, 1955.)

Troisième édition de l'aide-mémoire paru en 1946, l'un des plus complets dans ce domaine. Ce très utile ouvrage a puissamment contribué à répandre le système Giorgi, qu'il y aurait grand avantage à substituer partout — et en premier lieu dans les programmes d'enseignement — au système M. T. S. J. L.

Payne (B. O.), **Conception et réalisation d'un microscope.** (Microscope design and construction.) 1 vol., 15 × 23 cm, 201 p., Cooke, Troughton et Simms, York, Grande-Bretagne, 1954.

Publié par un fabricant anglais de microscopes, cet ouvrage, *Conception et réalisation d'un microscope*, ne comprend pas que des renseignements technologiques.

A propos de la description des différentes parties de l'appareil, l'auteur rappelle de façon succinte mais généralement suffisante les principes d'optique élémentaire nécessaires à la compréhension du fonctionnement de la partie décrite.

En effet, après un bref rappel historique et une première description des différents organes constitutifs du microscope courant, l'auteur consacre un long chapitre à l'objectif (principes géométriques, construction optique et mécanique, différents types en usage) ; à l'oculaire ; au condenseur.

Un chapitre intéressant est consacré aux sources de lumière et aux méthodes d'éclairage.

Les autres chapitres traitent des différents types de microscopes en usage et l'auteur y décrit en détail les microscopes binoculaires, biologiques et métallurgiques. Les particularités de chaque type d'appareil sont clairement mises en relief.

Les appareils pour photomicrographie, le microscope polarisant, la microscopie à l'aide du contraste de phase et la microscopie ultra-violette font l'objet des chapitres suivants.

Un chapitre est consacré aux applications particulières du microscope (microscope d'atelier, microduromètre, dispositifs microphotométriques...) et le dernier chapitre rappelle l'importance des lames minces en microscopie (couches anti-reflets).

Clairement écrit, abondamment illustré, cet ouvrage fait bien comprendre aux utilisateurs du microscope les raisons qui ont conduit les constructeurs à adopter telle ou telle disposition et permet donc d'utiliser correctement cet instrument. On peut parfois regretter l'absence de modes opératoires qui auraient rendu l'ouvrage plus précieux par les nouveaux utilisateurs peu familiarisés avec le microscope.

Une abondante bibliographie, principalement de langue anglaise, se trouve à la fin de chaque chapitre.

Convenablement imprimé, sur un papier agréable sans être luxueux, coupé, cartonné, cet ouvrage étranger tranche, par sa présentation, sur beaucoup de nos livres techniques français.

J. Badoz.

RÉSONANCE PARAMAGNÉTIQUE ÉLECTRONIQUE DANS DU CHARBON DU « DONETZ »

Par L. VAN GERVEN [1], A. VAN ITTERBEEK et E. DE WOLF [2],
Institut de Basses Températures et de Physique Appliquée (Louvain, Belgique).

Sommaire. — Une raie de résonance paramagnétique (à 20 MHz) très mince et assez intense a été observée dans l'anthracite du Donetz en son état naturel. Le facteur de Landé est égal à 2,007. L'intensité de la raie augmente considérablement à basse température. On a mesuré la demi-largeur de la raie en fonction de la température. Le signal de résonance disparaît après broyage du charbon.

Dans le courant des deux dernières années nous avons monté dans notre laboratoire un équipement permettant de mesurer l'absorption de résonance paramagnétique électronique dans des radicaux libres entre la température ordinaire et celles réalisées au moyen de l'hélium liquide, et cela à basse fréquence (20 MHz). La méthode développée, laquelle sera décrite dans une publication ultérieure, donne l'enregistrement photographique de la courbe d'absorption qu'on obtient sur un oscilloscope cathodique. A partir de celui-ci nous déterminons alors la demi-largeur de cette courbe, tenant le champ de haute fréquence aussi faible que possible.

Au cours du développement de cette méthode nous avons reçu une aide précieuse de la part du Pr A. Kastler [3] et de ses assistants.

Nous avons déjà eu l'occasion d'utiliser la méthode à une étude assez complète du radical diphénylpicrylhydrazyl (D. P. P. H.), dont les résultats seront publiés dans un avenir prochain.

Occasionnellement l'un d'entre nous avait pu acquérir du charbon anthracite du Donetz. Connaissant les travaux faits par d'autres chercheurs [4] sur la résonance paramagnétique dans des charbons, il fut décidé d'examiner si éventuellement ce charbon ne présenterait pas aussi de résonance électronique. Nos premiers essais furent faits à température ordinaire et dans du charbon du Donetz naturel et nous fûmes immédiatement frappés par l'intensité du signal ainsi que par la petite largeur de la courbe d'absorption, comparée à celle du D. P. P. H. En refroidissant la substance jusqu'aux températures de l'air liquide l'intensité du signal augmentait approximativement d'un facteur trois. En refroidissant l'anthracite belge jusqu'aux mêmes températures le signal se distinguait à peine du bruit de fond de l'appareillage. Étant

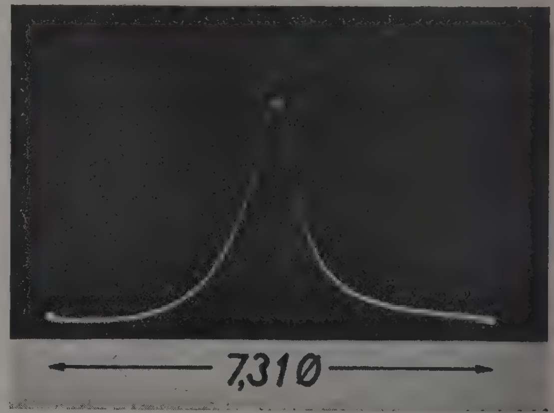


FIG. 1. — Courbe d'absorption dans le charbon du Donetz ($\nu = 19{,}832$ MHz). $T = 293°$ abs.

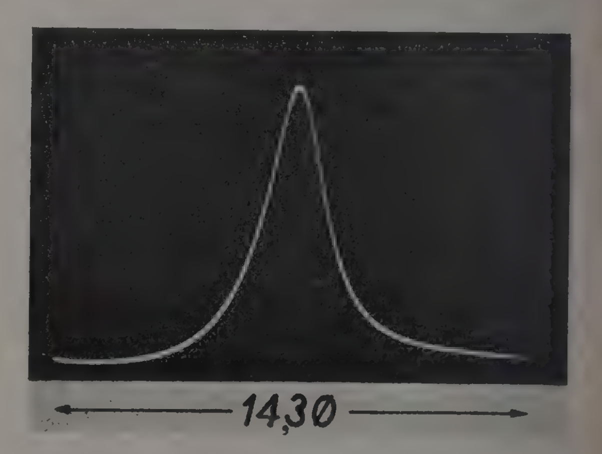


FIG. 2. — Courbe d'absorption dans le D. P. P. H. ($\nu = 21{,}364$ MHz). $T = 293°$ abs.

donné le caractère particulier de la résonance observée nous décidions de faire des mesures systématiques sur ce charbon du Donetz à partir de la

(1) Chercheur auprès de l'Institut Interuniversitaire des Sciences Nucléaires.

(2) Boursier auprès du même Institut.

(3) Titulaire de la Chaire Francqui à Louvain en 1953-1954.

(4) e.a. UEBERSFELD (J.), ÉTIENNE (A.) et COMBRISSON (J.), *Nature*, 1954, **174**, 614 ; INGRAM (D. J. E.), TAPLEY (J. G.), JACKSON (R.), BOND (R. L.) et MURNAGHAN (A. R.), *Nature*, 1954, **174**, 797-798 ; CASTLE Jr. (J. G.), *Phys. Rev.*, 1954, **94**, 1410 ; UEBERSFELD (J.) et ERB (E.), *J. Physique Rad.*, 1955, **16**, n° 4, 340.

température ordinaire jusqu'aux températures de l'hélium liquide.

Le charbon en question est au point de vue combustion de très bonne qualité (pourcentage de cendres : ± 2 %). Il est très luisant et extrêmement dur. Sa température d'inflammabilité est très élevée. A partir d'un morceau choisi, on a taillé un petit cylindre (diamètre 7,5 mm et longueur 12,5 mm), qui entre tout juste à l'intérieur de la bobine de haute fréquence. Le tout est monté

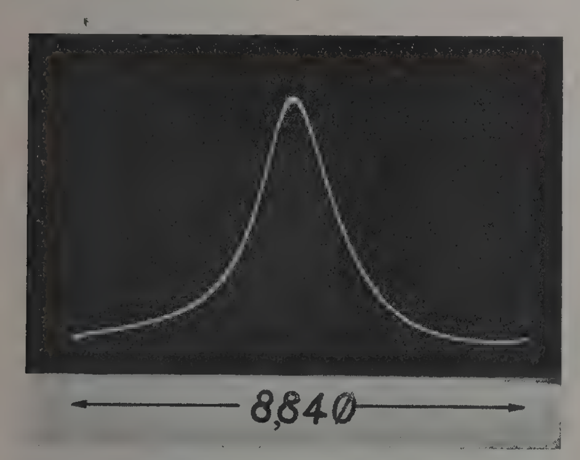


Fig. 3. — Courbe d'absorption dans le charbon du Donetz (ν = 19,798 MHz). T = 4,2° abs.

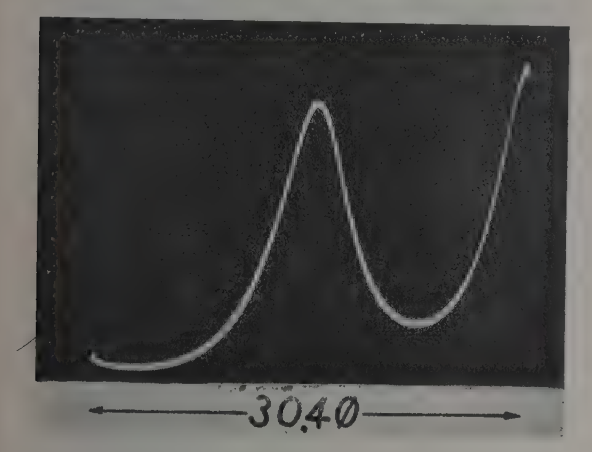


Fig. 4. — Courbe d'absorption dans le D. P. P. H. (ν = 21,321 MHz). T = 4,2° abs.

à l'intérieur d'un tube coaxial rempli d'hélium gazeux. Nous avons fait des mesures à la température ordinaire, ainsi qu'aux températures réalisées respectivement au moyen du chlorure du méthyle, du propane, de l'azote, de l'hydrogène et de l'hélium liquides. A chaque température nous avons photographié la courbe d'absorption sur film. Les demi-largeurs sont déterminées sur les figures agrandies.

Nous avons déterminé le facteur de Landé par rapport au facteur de Landé du D. P. P. H. pour lequel on donne dans la littérature la valeur de 2,0036. A température ordinaire nous avons trouvé $g = 2{,}007 \pm 0{,}001$.

Dans les figures 1, 2, 3 et 4 sont reproduites les photos des courbes d'absorption pour le charbon et le D. P. P. H. correspondant respectivement à la température ordinaire et au point d'ébullition de l'hélium liquide. Dans le tableau I sont indiquées

TABLEAU I

T (°K)	ΔH (Ø)
293	0,37
250	0,38
229	0,36
77,2	0,52
69,9	0,53
63,0	0,53
20,3	0,64
17,6	0,65
14,6	0,66
4,2	0,72
4,2	0,72
3,2	0,70
2,5	0,72
2,0	0,72

les valeurs trouvées pour la demi-largeur à demi-hauteur ΔH. Dans la figure 5 nous avons dessiné les valeurs de ΔH en fonction de la température.

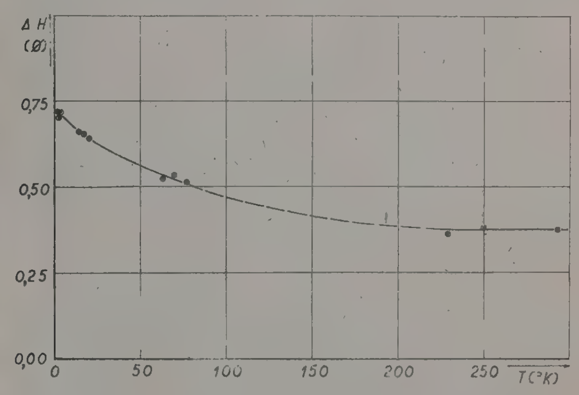


Fig. 5. — ΔH en fonction de la température absolue.

On observe que, dans la région des températures de l'hélium liquide, ΔH reste pratiquement constant, tandis qu'entre la température ordinaire et celle du point d'ébullition de l'hélium liquide la valeur de ΔH a presque doublé. Pour le D. P. P. H. cette variation est plus grande.

En vue de trouver une explication quant à l'origine de la résonance dans le charbon en question, nous avons fait plusieurs essais. Ainsi nous avons traité le charbon avec différents diluants (acétone, benzène, chloroforme, alcool éthylique, éther diéthylique, éther de pétrole, acide sulfurique concen-

tré, acide nitrique concentré, acide chlorhydrique concentré, hydroxyde de potassium concentré, eau régale), mais nous n'avons pas trouvé de diminution de l'absorption. Cependant après avoir broyé le charbon en une poudre très fine, nous avons constaté en premier lieu une diminution très sensible de l'intensité du signal, qui disparaissait ensuite progressivement en fonction du temps. Il reste aussi à remarquer qu'à température ordinaire le charbon en question possède une conductivité électrique très grande comparée à d'autres espèces de charbon [5]. Ceci nous semble indiquer que le signal proviendrait peut-être d'électrons semi-conducteurs.

A la fin de cet article nous tenons à remercier en premier lieu l'Institut Interuniversitaire des Sciences Nucléaires dont deux d'entre nous ont obtenu un mandat de chercheur.

Nous remercions également l'Union Minière du Haut-Katanga pour son aide financière, laquelle nous a permis d'acheter les différents appareils nécessaires à cette étude.

[5] Résistance électrique spécifique mesurée sur un échantillon quelconque :

T (°K)	$\rho(\Omega$ cm)	T (°K)	$\rho(\Omega$ cm)
362	100	249	414
337	138	226	645
291	218	83	189×10^3

Intensité du courant de mesure : < 1 mA.

REVUE DES LIVRES

Denis-Papin (M.), **Aide-mémoire d'Électrotechnique générale.** (1 vol., 10×15 cm, xxi, 180 et lxiv p., Dunod, Paris, 1955.)

Quatrième édition de l'aide-mémoire paru en 1947, remis à jour par une utilisation plus générale des unités du système Giorgi (en introduisant dans certains chapitres, la « rationalisation »), et par l'emploi des terminologies et des notations actuelles. Ce volume ne traite que des « courants forts », des aide-mémoires d'Électronique générale et de Radioélectricité-Télévision étant en préparation.

J. L.

Audubert (R.), **Les ions en solution.** Interactions et décharges. — Tome I : Équilibres électrochimiques ; Tome II : Cinétique électrochimique. — 2 vol. brochés, 14×19 cm, 328 pages, 98 figures, Presses Universitaires de France, Paris, 1955, 1 400 et 1 200 F.

Voici deux nouveaux livres consacrés à la discipline électrochimique, dus à la plume d'un spécialiste tout particulièrement qualifié. Ils auraient pu être réunis en un seul, mais l'auteur a tenu à marquer une certaine autonomie des deux sujets fondamentaux traités et laisser à l'acheteur plus directement intéressé par l'un ou l'autre la possibilité de limiter son acquisition.

Le premier tome est consacré aux aspects d'ordre statique qui conditionnent les propriétés essentielles des solutions électrolytiques. Après un bref rappel du comportement général des électrolytes, trois chapitres essentiels sont respectivement consacrés aux électrolytes faibles, aux électrolytes forts et à l'hydratation des ions. Le lecteur est supposé posséder déjà une certaine culture et l'auteur a d'ailleurs publié antérieurement des exposés plus élémentaires. C'est ainsi que, à propos des électrolytes faibles, il se propose tout de suite de rattacher les constantes d'acidité à des considérations de structure, montrant tous les services qu'est susceptible de rendre la théorie électrostatique des liaisons, donnant de nombreuses courbes des énergies potentielles d'ionisation. La théorie des interactions ioniques est traitée à propos des électrolytes forts, par approximations successives, avec le meilleur esprit critique. Les traitements sont étendus aux systèmes dispersés et aux électrolytes colloïdaux, avec mention des apports personnels de l'auteur. C'est également en toute objectivité qu'est exposé le délicat problème de la solvatation des ions et de la détermination des degrés d'hydratation ; de nombreuses théories sont présentées, en particulier celle de E. Darmois.

Le deuxième tome a pour objet les aspects d'ordre dynamique dans leur manifestation fondamentale du phénomène de la surtension. Après quelques données classiques sur la surtension, on trouvera un exposé détaillé des bases de la théorie moderne à laquelle le nom de l'auteur est si directement associé, de ses résultats fondamentaux dans les champs d'application les plus variés. Le tracé des courbes d'énergie potentielle est ici encore tout spécialement analysé, à la lumière des nombreux travaux de l'auteur et de ses collaborateurs. Une place importante est faite à la théorie de la décharge de l'ion hydrogène à l'état de proton, due à G. Sutra et E. Darmois. Un chapitre est réservé au potentiel électrocinétique et l'ouvrage s'achève sur les services rendus par la théorie de la surtension pour la compréhension de maints phénomènes, en particulier des électroréductions et des électrooxydations.

Ces publications nouvelles de l'auteur seront utiles tout à la fois aux théoriciens et aux praticiens de l'électrochimie. Car, si l'auteur s'est attaché à analyser en détail la genèse et les développements des théories, il a le souci constant de ne jamais perdre le contact avec les faits ; il insiste tout spécialement sur les moyens qui permettent d'atteindre les valeurs des grandeurs souvent abstraites que font intervenir les théories et dont le sens profond n'est pas encore toujours compris, telles que les énergies d'activation et les coefficients de transfert.

G. E.

EXPOSÉS ET MISES AU POINT BIBLIOGRAPHIQUES

PERTURBATIONS PAR LA PRESSION DES RAIES SPECTRALES DANS LES SPECTRES ATOMIQUES POUR DES PARTICULES ÉLECTRIQUEMENT NEUTRES

Par M. Stéphane ROBIN et Mme Simone ROBIN.
Institut des Hautes-Études, Dakar.

Sommaire. Après un court rappel des méthodes et de l'appareillage utilisé, on donne les résultats de l'étude expérimentale des perturbations des raies spectrales d'absorption (raies de résonance du mercure et des métaux alcalins, deuxièmes doublets de la série principale des métaux alcalins, etc...) tant par des molécules étrangères, à basse et haute pression, que par les atomes du métal eux-mêmes. Les diverses théories des phénomènes constatés (théories des chocs, théories statistiques, mécanique ondulatoire) sont ensuite indiquées. Les deux paragraphes suivants traitent des perturbations des spectres d'émission et des bandes induites par la pression. La conclusion fait ressortir l'importance théorique et pratique du problème des perturbations.

L'influence de la pression sur la position et la largeur des raies spectrales est connue depuis longtemps. Dès 1896, Humphreys et Mohler [59] ont noté le déplacement et l'asymétrie des raies d'arc de nombreux éléments en présence d'air comprimé. Depuis cette époque, de très nombreux travaux ont été effectués dans ce domaine, en absorption et en émission sur les spectres atomiques et moléculaires. Le gros développement de cette question est dû surtout à l'importance des renseignements que l'on peut en tirer principalement sur les forces intermoléculaires et aussi à ses applications directes notamment dans les interprétations d'observations astrophysiques [25], [48], [142], 149]. Quelques revues bibliographiques ont été déjà publiées sur cette question par Weisskopf [154] en 1933, Margenau et Waston [99] en 1936 et Schulz [132] en 1938 ; on peut également trouver de nombreux détails sur les travaux antérieurs à 1938 dans un ouvrage de Finkelnburg [25]. Nous ne croyons donc pas devoir rapporter une bibliographie complète des travaux antérieurs à 1936 ; nous nous référerons seulement à ceux d'entre eux qui nous paraissent utiles pour faire le point actuel de la question.

Il existe évidemment des relations étroites entre les perturbations des spectres atomiques et moléculaires ; les causes de déformations sont en beaucoup de points semblables et les théories valables pour les premiers peuvent être étendues aux seconds [29], [89], [99] ; elles se montrent cependant insuffisantes en général, surtout dans le domaine des radiofréquences (voir § B, 2, *d.*) D'autre part, l'étude des spectres de vibration-rotation fait intervenir des calculs spéciaux (concernant en particulier les difficultés de résolution des bandes : voir par ex. [112]) et les spectres des radiofréquences utilisent des techniques particulières (de nombreuses mesures ont été faites récemment en utilisant les spectres de résonance magnétique). Pour ne pas trop nous étendre, nous nous limitons ici au cas des transitions électroniques, principalement dans les spectres atomiques.

En général la « largeur naturelle » et « l'effet Doppler » qui sont indépendants des particules voisines deviennent vite négligeables devant l'effet d'une augmentation de densité. Celui-ci peut présenter divers aspects : les interactions ne sont pas les mêmes par exemple à haute pression et à basse pression, entre particules neutres ou entre particules chargées, entre particules de même nature ou de nature différente, etc. Par suite de ces différences, une étude générale de l'effet de la pression sur les spectres atomiques peut être divisée assez facilement en chapitres distincts suivant la nature des forces intermoléculaires qui sont appelées à jouer un rôle prédominant dans ces interactions. On peut en effet réaliser des expériences dans lesquelles un type de force a une action prépondérante : par exemple, à basse pression avec des perturbateurs de même nature que la particule optiquement active, les forces d'interactions principales sont les forces de résonance dont le potentiel est proportionnel à $1/r^3$ et on peut négliger les forces de polarisation dont le potentiel est proportionnel à $1/r^6$. Au contraire, avec un petit nombre de particules optiquement actives et un grand nombre de perturbateurs de nature différente, les probabilités de rencontre entre les particules de même nature sont faibles et les forces prédominantes sont celles de polarisation. A basse pression (grandes distances entre les particules), les forces répulsives peuvent être négligées, mais aux fortes pressions elles jouent un rôle prédominant. De même on ne peut pas traiter simultanément le cas des raies de résonance des métaux alcalins pour lesquelles l'électron optique reste voisin du niveau de base et celui des transitions avec les états fortement excités pour lesquels l'orbite de cet électron est occupée par de nombreux perturbateurs. Cependant certaines théories générales s'appliquent dans plusieurs cas en modifiant seulement le potentiel des forces d'interactions ; il nous semble donc utile de grouper ensemble les interprétations après avoir résumé les principaux travaux expérimentaux.

La plus grande partie des mesures concernant cette question a été faite sur des spectres d'absorption pour lesquels les propriétés thermodynamiques de l'absorbant sont beaucoup mieux définies ; les spectres d'émission obtenus avec les décharges électriques donnent généralement lieu à des interactions beaucoup plus

compliquées et sauf dans quelques cas particuliers, il est difficile d'en tirer des résultats concernant les effets de pression proprement dits ; nous donnons donc seulement quelques indications sur cette question. Enfin les bandes induites par la pression près de certaines raies et qui sont, en général, attribuées à des transitions dans les particules fortement perturbées font l'objet d'un dernier paragraphe.

A. RÉSULTATS EXPÉRIMENTAUX.

1. **Définitions.** — Une raie spectrale parfaitement monochromatique serait définie par une longueur d'onde unique λ_0, mais on sait que de telles raies n'existent pas ; toutes les raies spectrales couvrent un certain intervalle de longueurs d'ondes $\Delta\lambda$. La courbe représentant les variations d'intensité $I(\lambda)$ en fonction de λ est appelée profil de la raie spectrale ; cette courbe présente un maximum pour $\lambda = \lambda_m$. (Pour les raies d'absorption, il suffit de remplacer $I(\lambda)$ par le coefficient d'absorption ε (λ) et les définitions restent les mêmes.) Il existe de part et d'autre de λ_m deux longueurs d'onde λ_1 et λ_2 pour lesquelles $I(\lambda) = 1/2\ I(\lambda_m)$ (fig. 1); l'intervalle $\gamma = (\lambda_2 - \lambda_1)$ est appelé demi-largeur de la raie spectrale considérée ; dans ce qui suit nous désignons par ν les fréquences et par $\nu' = \nu/c$ les nombres d'ondes.

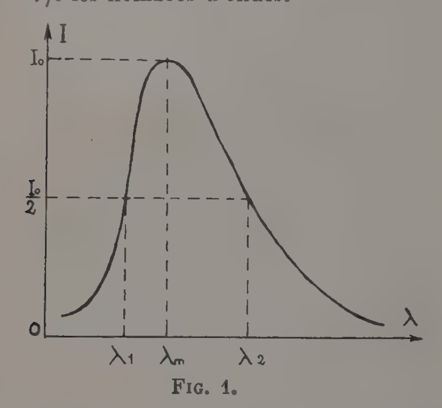


Fig. 1.

Dans certains cas le profil de la raie n'est pas symétrique ; on parle alors d'asymétrie de la raie spectrale : on dit que la raie est asymétrique vers les grandes longueurs d'onde par exemple, si son intensité décroît moins vite du côté des grandes longueurs d'onde (cas de la fig. 1). On a proposé diverses méthodes de mesure de l'asymétrie, par exemple le rapport $(\lambda_2 - \lambda_m)/(\lambda_m - \lambda_1)$ ou le rapport des aires de la raie situées de part et d'autre de λ_m ; ces valeurs quantitatives ne jouent aucun rôle important dans les théories actuelles et nous nous contenterons de caractériser qualitativement l'asymétrie.

D'autre part on observe dans certains cas une variation dans la position du maximum de la raie ; on parle alors de déplacement de cette raie ; ce déplacement est caractérisé par les variations $\Delta\lambda$ de la position de son maximum ; il peut s'effectuer du côté des grandes ou du côté des courtes longueurs d'onde. Pour simplifier le mode d'expression, on dit souvent qu'une raie se déplace vers le rouge ou vers le violet (ou vers le bleu) pour dire qu'elle se déplace vers les grandes ou les courtes longueurs d'onde [1]. De même, on dit couramment qu'une raie est asymétrique vers le rouge ou le violet, bien que ce mode d'expression ne soit pas parfaitement correct dans la proche infrarouge ou dans l'ultraviolet.

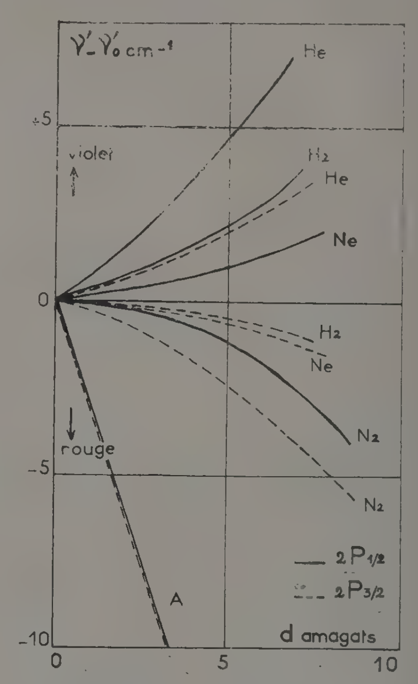


Fig. 2. — Déplacement du 2e doublet de la série principale de Rb perturbé par H_2, N_2 [17], He, Ne [106] et A [16] (Pour A on a admis que la loi linéaire observée à des pressions plus élevées est aussi valable à basse pression).

Les déformations observées sont généralement étudiées en fonction de la pression ou plutôt de la densité ; celle-ci est généralement mesurée en prenant comme unité la densité du gaz dans les conditions normales (0° C ; 76 cm de mercure) ; ainsi définie, la densité d est appelée « densité relative » ou densité en unités Amagat. Dans certains calculs on utilise plutôt le nombre n de molécules ou d'atomes par unité de volume ($n = Nd/22\,400$), N étant le nombre d'Avogadro).

2. **Appareillage.** — L'étude des spectres d'absorption électroniques à basse pression nécessite l'emploi d'appareils très dispersifs étant donné la faible largeur des raies étudiées : par exemple la largeur des raies de Hg perturbées par un gaz à 0° C sous pression de 76 cm de Hg sont de l'ordre de 0,02 Å (Tableau I). Les appareils utilisés sont donc des spectrographes à réseau de grand rayon de courbure ou des spectrographes à trains de prismes dont la dispersion est de quelques Å par millimètre. Aux pressions élevées, on

[1] Les termes « bathochrome » et « hypsochrome » fréquemment utilisés pour les perturbations des spectres moléculaires ne sont généralement pas utilisés dans les travaux qui font l'objet de cette revue.

peut utiliser des appareils beaucoup moins dispersifs, les élargissements et les déplacements atteignant des valeurs énormes (par exemple avec les raies *D* de Na perturbées par A ou N_2, le déplacement est voisin de 70 Å et l'élargissement de 200 Å pour une pression de 1 000 atm. (fig. 3).

TABLEAU 1

$\Delta\nu'/d$ et γ'/d en cm^{-1}/amagat pour la raie 2 537 Å de Hg. d'après [37]

	A	H_2	N_2	O_2	CO_2	H_2O
$\Delta\nu'/d$	0,124	0,065	0,124	0,122	0,106	0,077
γ'/d	0,322	0,412	0,275	0,262	0,435	0,353

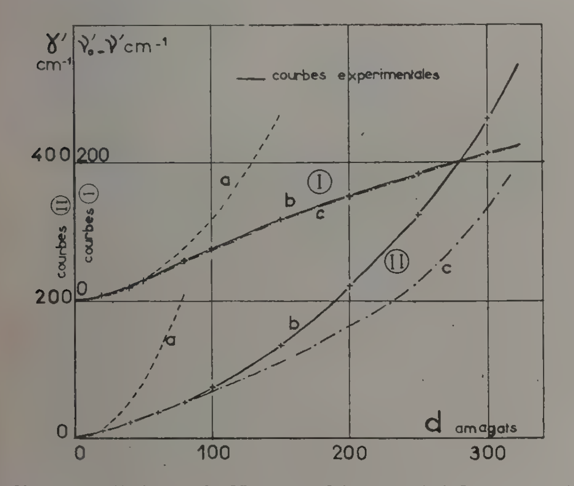


FIG. 3. — Raies *D* de Na perturbées par A à haute pression d'après [127].

Courbes I : déplacements ; courbes II : élargissements.

Les difficultés ordinaires dépendant de la région spectrale dans laquelle se trouvent les raies, par exemple opacité des matériaux usuels et de l'atmosphère pour les raies de résonance des gaz rares situées dans l'ultraviolet lointain, insensibilité des émulsions photographiques ordinaires pour les raies du proche infrarouge, expliquent pourquoi certaines raies (1 469 Å de Xe, raies de résonance de Cs) ont été peu étudiées.

Les problèmes relatifs à la construction de la cuve d'absorption concernent principalement les fenêtres [98] ; il est en effet nécessaire d'opérer à des températures de quelques centaines de degrés pour avoir des densités de vapeurs absorbantes suffisantes à l'intérieur de la bombe de mesure. Par suite de l'élargissement énorme des raies et de l'effet d'affaiblissement de leur intensité totale aux fortes pressions, il est nécessaire, pour une même longueur de la cuve, d'élever la température en même temps que la pression. (A 1 000 atm. pour les raies *D* de Na et une épaisseur de quelques centimètres, il faut opérer à 400° C ; pour les raies de résonance de Ag et une pression inférieure à 100 atm., il faut atteindre 900° C [20]. A basse pression on peut travailler en cuve scellée en verre [72] ou en silice [76, 131]. Aux pressions plus élevées, il faut utiliser des tubes métalliques munis de fenêtres, ce qui pose des problèmes d'étanchéité auxquels s'ajoutent ceux de l'attaque du verre et du quartz par les vapeurs de métaux alcalins pour une température de quelques centaines de degrés centigrades. Certains auteurs tournent la difficulté en utilisant des tubes longs chauffés seulement dans leur partie centrale, les extrémités étant refroidies par un courant d'eau [20, 105, 107] ; ce procédé entraîne d'importantes erreurs de mesures dues à l'inhomogénéité de l'absorbant et est la cause de difficultés expérimentales énormes [12, 36, 107] pour assurer le passage de la lumière à travers la cuve d'absorption (par suite de l'existence de courants de convection à l'intérieur de cette cuve). Les problèmes d'étanchéité à haute température et à haute pression ont pu être surmontés par certains montages compliqués [12] mais il semble que la méthode la plus simple soit le contact optique sur une embase plane [124] qui peut résister à des pressions et températures répétées de 1 000 atm. et 400° C. Cependant pour atteindre de plus hautes températures et des pressions élevées, il faudra probablement faire appel aux bombes à chauffage interne (rarement utilisées jusqu'ici [115]), dans lesquelles l'absorbant serait contenu dans une petite cuve chauffée par une résistance placée au sein du gaz comprimé, les parois extérieures de la bombe haute pression et ses fenêtres pouvant alors être refroidies par un courant d'eau.

Le problème de l'attaque des fenêtres a pu être résolu en plaçant les métaux alcalins dans des tubes munis de fenêtres de MgO [8, 12, 141].

Aux fortes pressions une propreté absolue de l'appareillage de compression est nécessaire, les gaz comprimés pouvant se souiller par dissolution au contact des impuretés [125]. Une méthode permettant de comprimer les gaz à plusieurs centaines d'atmosphère dans des conditions de parfaite propreté consiste à opérer par détente du gaz préalablement liquéfié [124] (ou seulement refroidi pour H_2 et He [120, 121, 122] dans une enceinte plongée dans l'air liquide.

3. Perturbations des raies de résonance (et des 2es doublets de la série principale dans le cas des métaux alcalins) par des particules de nature différente à basse pression (¹). — Au point de vue théorique, les perturbations des raies de résonance présentent une grande importance car elles correspondent à des transitions entre les niveaux de base et les niveaux d'excitation inférieurs de l'atome. Cependant pour des questions de plus grande commodité d'étude (région spectrale plus facilement accessible, déplacements plus grands), les deuxièmes doublets des séries principales dans le cas des métaux alcalins ont été dans certains cas (Rb, Cs, par exemple) plus étudiés que les raies de résonance. Ces études présentent encore un intérêt notable car les théories valables pour les raies de résonance s'appliquent encore assez bien aux perturbations des 2èmes doublets des séries principales.

(¹) Quelques atmosphères ou quelques dizaines d'atmosphères.

a) Principaux travaux. — La perturbation de la raie 2 537 Å du mercure par A, N_2, H_2, O_2, CO_2 et H_2O jusqu'à une densité relative d de 50 amagats a donné lieu à une étude [37] particulièrement complète des déplacements, élargissements, forme des profils et variations d'intensité totale. Les déplacements $\Delta\nu'$ et les élargissements γ' sont proportionnels à d ; les valeurs de $\Delta\nu'/d$ et γ'/d en cm^{-1}/amagat sont indiquées dans le tableau 1. Cette étude a été complétée [76, 131, 81] par des mesures plus précises des variations d'intensité sur les deux flancs de la raie élargie.

Pour les raies D du sodium, avec A, N_2, et H_2 [98] les déplacements et élargissements ont été aussi trouvés proportionnels à d jusqu'à une densité de 10 amagats ; cependant une étude plus récente [72] à faible densité ($d < 3,76$) semble montrer que si l'élargissement est bien proportionnel à d, le déplacement des maxima est un peu plus rapide.

Avec K, une première étude [153] des trois premiers doublets de la série principale avec N_2 jusqu'à 30 atm. a permis de mettre en évidence un déplacement et un élargissement plus rapides que s'ils obéissaient à une loi linéaire en fonction de d. Cette étude a été reprise avec plus de précision pour les raies de résonance perturbées par A et N_2 [57, 58] et à basse pression par la vapeur de Rb [14].

Dans le cas de Rb les raies de résonance ont été étudiées pour A, He et H_2 (jusqu'à 100 atm.) [12] ; les déplacements et les élargissements sont proportionnels à d sauf avec A pour lequel le déplacement suivrait plutôt une loi en $d^{3/2}$. Le 2e doublet de la série principale a donné lieu à plusieurs études, d'abord jusqu'à 13 atm. avec N_2 et H_2 [17], He, Ne et A [106] ; les élargissements sont proportionnels à d mais les déplacements croissent plus vite que d. Une étude à plus haute pression [16] avec A et He jusqu'à 123 atm. a permis d'observer un déplacement et un élargissement linéaires avec A mais non avec He (*fig.* 2).

Les raies de résonance de Cs ont été peu étudiées jusqu'ici ; par contre les 2e et 3e doublets de la série principale ont été étudiés à basse pression (4 atm.) [33] avec He, Ne, A, N_2 et H_2; plus récemment [18] [19], le 2e doublet a été étudié avec A et He jusqu'à 170 atm. on note encore une accélération des élargissements et des déplacements en fonction de d à haute pression (sauf pour le déplacement avec A).

Les raies de résonance de l'argent ont été également étudiées récemment [20] jusqu'à 80 atm. ; les déplacements et élargissements sont proportionnels à d.

b) Élargissements et déplacements. — Il est difficile de donner pour chacune de ces études le détail des résultats ; nous allons seulement essayer d'en tirer quelques remarques générales : à basse pression les déplacements et les élargissements sont généralement linéaires en fonction de la densité relative du gaz perturbateur ; la limite de validité de cette loi linéaire possède une valeur absolue très variable avec la nature des éléments perturbés et perturbateurs (par exemple la loi linéaire cesse d'être valable avec le 2e doublet de Rb pour $d < 10$ avec He et $d > 100$ avec A). Au delà de cette limite qui n'est d'ailleurs pas nettement définie, les variations de $\Delta\nu'$ et de γ' sont plus rapides que celles de d.

Tableau 2

$\Delta\nu'/d$ et γ'/d *en* cm^{-1} */amagat pour les raies de résonance de quelques métaux perturbées par A.*
(Les références sont indiquées entre parenthèses.)

	Hg 2537	Rb 7947	Rb 7800	K 7665	K 7699	Na 5889	Na 5896	Ag 3280	Ag 3382
$\Delta\nu'/d$	0,124 (37)	0,6 (*) (12)	0,6 (*) (12)	0,360 (57)	0,420 (57)	0,213 (**) 0,196 (98)	0,195 0,196 (98)	0,248 (20)	0,289 (20)
γ'/d	0,322 (37)	0,627 (12)	0,855 (12)	1,01 (57)	1,01 (57)	0,692 (**) 0,57 (98)	0,736 0,57 (98)	0,560 (20)	0,468 (20)

(*) La courbe n'étant pas parfaitement linéaire, nous avons pris une valeur moyenne entre $d = 0$ et 50.
(**) Valeur moyenne calculée d'après [72].

Il est difficile de réunir les pentes de ces droites dans un tableau ; dans beaucoup de cas, elles sont difficiles à déterminer par suite d'une courbure déjà importante à basse pression (*fig.* 3) ; les résultats expérimentaux ne sont pas toujours parfaitement concordants et les mesures effectuées à des températures T différentes sont, en général, difficilement comparables entre elles sans une correction préalable basée sur une variation théorique de la forme des profils en fonction de T, très peu de mesures de l'effet réel de température ayant été effectuées jusqu'ici (v. § A, 4, *c*). Comme exemple nous indiquons dans le tableau I les résultats obtenus avec Hg, dans le tableau 2 les perturbations par A des raies de résonance de divers métaux et figure 2 les déplacements observés pour les raies du 2e doublet de la série principale de Rb perturbées par divers gaz.

c) Sens de déplacement des maxima et asymétrie. — Nous avons réuni dans le tableau 3 les observations faites sur le sens de déplacement à basse

Tableau 3

Sens de déplacement et asymétrie.

	He	Ne	A	Rb	H_2	N_2	O_2	CO_2	H_2O
Hg 2537 Å	V (120)		R r (37)		R s (37)	R r (37)	R r (37)	R r (37)	R r (37)
Ag 3280 3382	V v (20)		R r (20)						
Na 5889 5895			R r (98)		R v (98)	R r (98)			
K 7665 7699			R r (57)	v (14)		R r (153)			
Rb 7800	V v (12)		R r (12)		R s (12)	R (122)			
Rb 7947	V v (12)		R r (12)		R s (12)	R (122)			
Cs 8521 8943		r (32)				r (32)			
K 4044 4047			R (126)		r (33)	R r (153)			
Rb 4202	V v (106)	R v (106)	R r (106)		R v (17)	R r (17)			
Rb 4216	V v (106)	V v (106)	R r (106)		V v (17)	R r (17)			
Cs 4555 4593	V v (33)	R r (33)	R r (33)		s (33)	R r (33)			

pression et l'asymétrie des raies de résonance et des 2mes doublets des séries principales. La lettre majuscule indique le sens de déplacement, la lettre minuscule le sens de l'asymétrie et le chiffre la référence aux mesures (la lettre s indique que la raie est approximativement symétrique).

L'examen de ce tableau montre qu'avec certains gaz (A, N_2) le déplacement et l'asymétrie sont généralement vers le rouge ; avec d'autres (He), ils sont vers le violet ; avec H_2 les asymétries sont faibles même aux très fortes pressions [120] et quelquefois en sens contraire du déplacement ce qui a été également nettement observé avec le 3e doublet de la série principale de Cs perturbé par N_2 [33].

d) Différences de comportement des deux composantes d'un même doublet. — Dans beaucoup de cas, les déplacements et élargissements des deux composantes d'un même doublet sont voisins ; dans certains cas, par contre, ils sont très différents. Avec Ag-A [20] par exemple, la composante $2P_{1/2}$ se déplace 5 fois plus que la composante $2P_{3/2}$ dans les mêmes conditions ; on peut même observer un déplacement en sens inverse des deux composantes d'un même doublet (Rb avec Ne et H_2 par exemple *figure* 2 et tableau III).

L'élargissement des composantes d'un même doublet n'est pas non plus toujours le même ; avec Cs-He [18, 19] par exemple, la composante $2P_{1/2}$ s'élargit plus vite que la composante $2P_{3/2}$ jusqu'à une densité de 12 amagats, puis moins vite.

e) Forme des profils. — Quelques auteurs ont mesuré la forme des profils des raies spectrales pour diverses densités des gaz perturbateurs dans le but de les comparer aux profils théoriques ou de mettre en évidence les asymétries (par exemple [10, 33, 37, 57, 72, 98, 127] ; d'autres ont étudié plus particulièrement la répartition des intensités sur les flancs de la raie loin du centre (par exemple [76, 103, 131].

f) Variations d'intensité. — Peu de mesures ont été faites sur les variations d'intensité en valeur absolue en fonction de *d*. Il est en effet difficile dans beaucoup de cas d'évaluer avec précision le nombre d'atomes absorbants par cm³ de gaz comprimé pour diverses raisons : inhomogénéité du mélange dûe aux différences de températures dans le cas des fenêtres refroidies, réaction des atomes absorbants avec les impuretés du gaz compresseur ou les fenêtres, variation des tensions de vapeurs avec la pression et phénomènes de dissolution dans le gaz comprimé, etc. Quelques mesures ont été effectuées cependant, notamment avec les raies de résonance de Hg [37] et de Rb [12] ; il semble que l'intensité totale de la raie ($I = \int_0^\infty \varepsilon(\nu)d\nu$, ε étant le coefficient d'absorption), décroisse quand la densité croît. Dans le cas d'une bande d'absorption ultraviolette du phénanthrène [123], le phénomène inverse a été observé.

4. Perturbations des raies de résonance (et du 2e doublet de la série principale dans le cas des métaux alcalins) par des particules de nature différente à haute pression.

a) Principaux travaux. — Les résultats que nous venons d'exposer concernent principalement les basses pressions (quelques atmosphères ou quelques dizaines d'atmosphères seulement). Depuis quelques années les difficultés techniques relatives à l'obtention des spectres d'absorption sous pressions élevées ont pu être surmontées et des mesures ont été faites jusqu'à 1 500 atm., les densités des gaz perturbateurs sont alors du même ordre de grandeur que celles des liquides (500 amagats ou plus) [120, 124]. La première série de mesures de ce genre effectuée avec le phénanthrène perturbé par N_2, A, H_2 comprimés jusqu'à 1 200 atm. a permis de tracer des courbes de déplacements de maxima en fonction de la densité, recouvrant partiellement l'espace qui sépare la position de ces bandes dans la vapeur à basse pression et dans les solvants liquides.

La raie 2 537 Å de Hg a donné lieu à des études de déplacement jusqu'à 400 amagats avec A et N_2 [121, 126], de déplacement et d'élargissement avec He et H_2 [120] ; les mesures sont gênées par l'apparition d'une bande induite par la pression, qui apparaît près de la raie 2 537 Å (sauf avec H_2) et dont l'intensité croît très vite avec la pression ; cette bande limite les possibilités de mesure aux fortes densités (voir § D).

Avec les raies *D* du sodium perturbées par A et N_2, on observe rapidement (vers 50 atm.) la fusion des deux raies en une seule bande par suite de l'élargissement de chacune ; le déplacement et l'élargissement de cette bande ont été étudiés jusqu'à 300 amagats (ils sont représentés *fig*. 3) [126, 127].

Les raies de résonance du potassium [119 122] ont également été étudiées avec A jusqu'à 400 amagats et le 2e doublet de la série principale jusqu'à 100 amagats [126] ; dans ce cas encore les deux composantes du doublet fusionnent au delà de quelques dizaines d'atmosphères.

Les raies de résonance de Rb plus distantes restent séparées à des pressions plus élevées ; elles ont fait l'objet d'une étude jusqu'à 400 amagats [119, 122] avec A, N_2 et He (les résultats sont représentés *fig*. 4) ; le 2e doublet perturbé par A et H_2 a été étudié jusqu'à 52 amagats [18] et par A jusqu'à 300 amagats [119, 122].

Une autre étude présentant de grosses difficultés techniques a également donné des résultats intéressants : celle de la perturbation de la raie de résonance 1 469 Å du xénon par A [126, 128]. Cette bande située dans l'ultraviolet lointain exigeait l'utilisation d'un spectrographe à vide, une optique de fluorine et un gaz perturbateur d'une pureté très poussée. Le déplacement de la raie 1 469 Å a pu être étudié jusqu'à une pression de 820 atm. Cette étude est particulièrement importante au point de vue théorique (perturbation d'un gaz rare par un autre gaz rare), la raie 1 469 Å du xénon étant la seule raie de résonance d'un gaz rare qui soit accessible avec une optique de fluorine (si on excepte le radon radioactif).

b) Résultats. — Ces études ont été effectuées avec des appareils beaucoup moins dispersifs que pour les études faites à basses pressions, aussi les mesures ne sont-elles précises que pour des pressions, suffisamment élevées pour lesquelles les déplacements et les élargissements deviennent considérables. Le raccordement avec les mesures effectuées à basse pression est toujours bon dans la limite des erreurs d'expériences. On constate généralement (Hg, Na, K) que

les raies se déplacent plus vite en fonction de la densité aux moyennes pressions qu'aux basses pressions mais les courbes ne prennent jamais une allure parabolique (*fig.* 3 *et* 4).

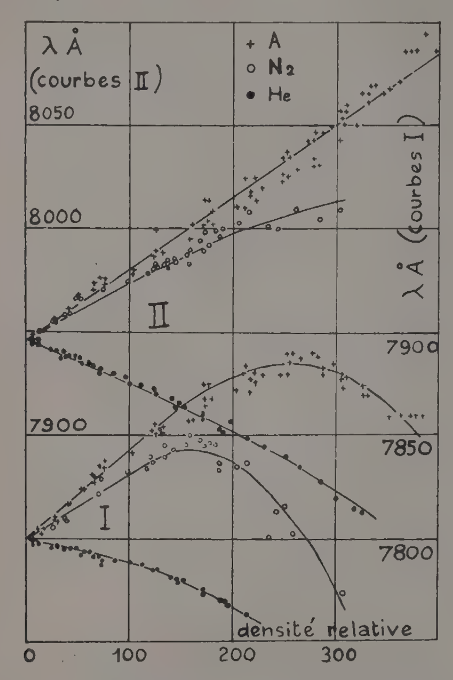


Fig. 4. — Déplacement des raies de résonance de Rb à haute pression d'après [122].

Avec les raies de résonance de Rb perturbées par A et N_2, on note en outre une très grande diffrence du comportement des deux composants du doublet (*fig.* 3). La composante 7 947 Å se déplace toujours vers le rouge alors que la composante 7 800 Å se déplace d'abord vers le rouge et revient ensuite vers le violet. Ces pointés ne sont cependant pas faits avec une très grande précision, étant donné l'énorme élargissement de ces raies. Une inversion dans le sens du déplacement des raies spectrales a été observée également avec la raie 2 537 Å de Hg perturbée par H_2 [120] (et avec les bandes γ de NO perturbées par A [44]).

Les déplacements observés avec les raies de résonance sont déjà considérables puisqu'ils atteignent 100 à 150 Å pour une variation de densité de 300 amagats ; avec les 2es doublets des séries principales ils sont plus importants encore (300 Å pour 300 amagats avec le 2e doublet de K perturbé par A).

Peu de mesures d'élargissements ont été faites à haute pression, elles montrent cependant que l'élargissement n'est pas proportionnel au déplacement (Na-A *fig.* 3 ; Hg-H_2 [120]).

Le déplacement de la raie 1 469 Å du xénon avec A s'effectue du côté des courtes λ de manière plus rapide que quadratique en fonction de d.

c) Effets de la température. — Très peu de mesures directes ont été faites pour déterminer l'influence de la température à densité constante sur la perturbation des raies spectrales ; Orthman [110] avec la raie 537 Å de Hg perturbée par H_2 trouve un élargissement proportionnel à $T^{1/2}$; Horodniczy et Jablonski [52] également avec la raie 2 537 Å ne trouvent aucun effet appréciable avec He et un effet très petit avec A (pour une densité inférieure à 1 amagat et une variation de température de 398 à 1 198° K ; ils observent en outre une légère diminution de l'asymétrie lorsque la température croît ; ces résultats ont été confirmés récemment par Gorodnichus [43] pour Hg-A. Hull [58] a effectué quelques mesures à plus haute pression (jusqu'à 15 atm.) ; avec les raies de résonance de K perturbées par N_2 à 90 et 270° C, il trouve un effet notable à basse pression mais qui devient négligeable lorsque la pression croît.

Quelques remarques faites avec le système Na-A aux environs de 500 atm. sur un petit intervalle de température [126] semblent également montrer que l'effet de température est faible aux fortes densités.

5. Perturbations des transitions avec les niveaux fortement excités de la série principale des métaux alcalins. — Les résultats exposés jusqu'ici concernaient les transitions entre le niveau de base et les premiers niveaux excités des atomes. De nombreuses mesures ont été également effectuées sur les transitions avec les niveaux fortement excités, généralement à des pressions assez basses mais atteignant parfois 10 ou 20 atm. [36, 105, 107] ; les travaux concernent : Na perturbé par A [34, 39], He, Ne et N_2 [1, 39, 40] H_2 et N_2 [107, 39] ; K perturbé par A [34, 1] Ne, N_2 et Ne [1, 40], He [36] ; Rb perturbé par H_2 et N_2 [107] He, Ne et A [35, 105] et Cs perturbé par Kr [38], Hg et Xe [34] Ne et N_2 [32] H_2 et N_2 [107] (pour une bibliographie plus complète sur les travaux antérieurs à 1936 voir [99] ou [132]).

A densité constante, on trouve généralement que les déplacements croissent d'abord rapidement dans la série lorsqu'on passe du 1er terme aux suivants c'est-à-dire lorsque le nombre quantique principal n croît ; mais cette croissance rapide diminue ensuite et tend vers une même limite pour tous les termes élevés de la série. Généralement, cette limite est atteinte après passage par une valeur maximum (cas de He et Ne) mais ce maximum n'existe pas toujours (notamment avec A). La figure 5 représente les déplacements des différentes raies de la série principale de Rb ($1S$-nP) [1] pour diverses densités de A et He d'après [105].

Les courbes représentant dans les mêmes conditions expérimentales les largeurs de différents termes de la série principale en fonction de n montrent encore que celles-ci tendent vers une limite pour les grandes valeurs de n, généralement après être passées par une valeur maximum, même pour A avec lequel on n'observe pas de maximum pour les courbes de déplacement (voir p. ex. [39]). La figure 6 représente les élargissements des raies de la série principale de K pour diverses densités de He (d'après [36]).

Lorsque la densité croît, toutes les raies se déplacent en suivant une loi linéaire en fonction de la densité d du gaz perturbateur [36, 105, 107] (ceci a été observé

[1] Nous avons conservé la notation des auteurs ; on utilise aussi actuellement les notations ${}_3S$-${}_nP$ ($n > 3$) pour Na ; ${}_5S$-${}_nP$ ($n > 5$) pour Rb, etc. (Voir par exemple [25 bis], p. 95).

parfois jusqu'à 20 atm. [36]). Par contre, l'élargissement suit une loi qui peut n'être pas tout à fait linéaire en fonction de d [36], mais les perturbateurs qui produisent un grand déplacement produisent également un gros élargissement.

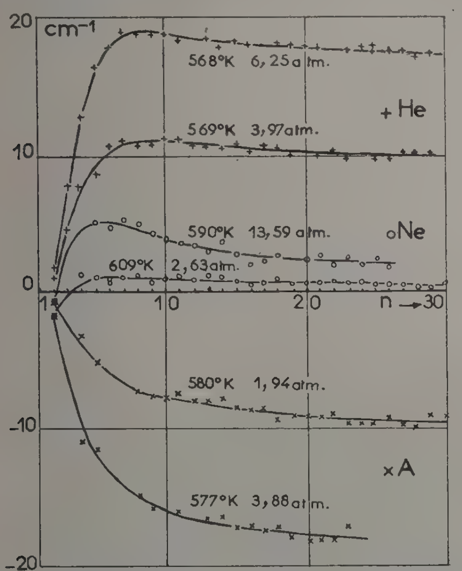


Fig. 5. — Déplacement des raies de la série principale ($_1S - nP$) de Rb d'après [105].

Quantitativement, dans les mêmes conditions de températures et de pressions, pour un même gaz perturbateur, les limites de déplacement et d'élargissement sont les mêmes quelle que soit la nature de l'absorbant (ce qui est conforme à la théorie de Fermi dont nous parlerons plus loin).

En ce qui concerne le sens de déplacement, on constate que les termes élevés de la série principale des métaux alcalins ne se déplacent pas toujours dans le même sens que les premiers termes. Dans le tableau 4

Tableau 4

Sens de déplacement à la limite de la série principale des métaux alcalins.

A	He	Ne	N_2	H_2	Xe	Kr	Hg
R	V	V	V	V	(R)	(R)	(R)

nous avons noté le sens de déplacement des limites de la série principale pour divers gaz perturbateurs ; ce sens est le même pour tous les métaux étudiés (généralement Na, K, Rb, Cs ; cependant pour Xe, Kr, Hg, la mesure n'a été faite qu'avec Cs). La comparaison de tableaux 3 et 4 montre que, pour A par exemple, les déplacements sont toujours vers le rouge ; pour He toujours vers le violet, mais pour N_2 par exemple, on doit toujours observer un renversement du sens de déplacement lorsqu'on passe du 1er terme aux suivants (dans le cas de Cs-Ne [32, 33] un tel renversement a pu être observé d'une manière particulièrement nette en passant du 2e au 3e terme de la série principale pour lesquels il s'accompagne d'un renversement du sens de l'asymétrie). L'asymétrie des termes élevés de la série est généralement vers le rouge [39] quel que soit le sens de déplacement ; il semble donc qu'on observe quelquefois (N_2, Ne) deux renversements successifs du sens de l'asymétrie lorsque n croît. Avec l'hydrogène les raies restent à peu près symétriques comme au début de la série [39].

6. Perturbations de s raies de résonance par des particules semblables. — Dans ce cas les élargissements sont beaucoup plus grands que pour les perturbateurs étrangers [41, 54] mais les déplacements faibles [152]. Depuis la revue générale de Margenau [98], des mesures ont été effectuées avec Na [152] K [55] Rb [11] Cs [45] et Hg [77, 131]. Les pressions sont toujours faibles (une fraction de millimètre à quelques centimètres de Hg). Les auteurs trouvent généralement un élargissement proportionnel à la densité d aux pressions suffisamment basses, puis des écarts à cette loi linéaire lorsque la densité croît ; ceci n'est pas conforme à certains travaux antérieurs [34, 99] indiquant des élargissements proportionnels à $d^{1/2}$ mais est en bon accord avec les prévisions théoriques.

Les raies sont symétriques à basse pression mais deviennent asymétriques lorsque la pression croît [11, 45, 55] ; cette asymétrie devient très forte aux pressions élevées (Xe [91, 92], Hg [77, 131]).

Les résultats expérimentaux obtenus à basse pression avec Na [152] K [55] Rb [11] Cs [45] sont réunis dans le tableau 5 ; γ_1 et γ_2 sont les demi-largeurs des composantes $2P_{3/2}$ et $2P_{1/2}$ du doublet en sec^{-1}, n le nombre d'atomes par cm^3 ; les nombres entre parenthèses correspondent aux valeurs théoriques de Foley (voir § B-V). On peut comparer les valeurs des tableaux 1 et 2 à celles du tableau 5 : il suffit de multiplier celles du tableau 5 par ($N/22\,400$ c $= 8{,}95 \times 10^8$) pour avoir les élargissements en cm^{-1} par amagat) ; on voit que dans le tableau 5 ces élargissements sont de l'ordre de 100 à 1 000 fois plus grands.

Quelques travaux ont été effectués récemment sur l'élargissement des composantes Zeeman des raies de résonance de Na [145, 146] K [147] et Rb [148] en absorption à très basse pression ($<$ 0,5 mm de Hg). Les élargissements observés ne sont pas toujours linéaires en fonction de d.

Tableau 5

Demi-largeur des raies de résonance dans la vapeur des métaux alcalins purs.

	$10^7 \cdot (\gamma_1/n)$	$10^7\ (\gamma_2/n)$	(γ_1/γ_2)
Na	1,10 (1,01)	0,712 (0,71)	1,16 (1,42)
K	3,2 (1,29)	3,2 (0,91)	1,0 (1,42)
Rb	0,96 (0,72)	0,55 (0,52)	1,60 (1 38)
Cs	1,45 (1,44)	0,84 (0,95)	1,80 (1,52)

B. INTERPRÉTATIONS.

1. Causes produisant un élargissement des raies spectrales émises par des particules non perturbées. —

a) Largeur naturelle d'une raie spectrale. — En théorie classique on considère la particule émettrice

comme un oscillateur (1) (charge électrique vibrante) ayant une fréquence fondamentale ν_0 ; l'amplitude des oscillations s'amortit avec le temps et par suite la radiation n'est pas monochromatique. Une analyse de Fourier (voir p. ex. [22], p. 83) de la variation d'amplitude du moment électrique en fonction du temps conduit à une répartition d'intensité :

$$I(\nu) = \frac{\gamma/2\pi}{(\nu_0 - \nu)^2 + (\gamma/2)^2} \quad (1)$$

avec

$$\gamma = (4\pi/3)(e^2/mc^3)\,\nu_0^2 \text{ sec}^{-1}. \quad (2)$$

L'expression (1) qui est utilisée dans de nombreux raisonnements est appelée quelquefois « profil de dispersion » car elle intervient dans la théorie de la dispersion (voir p. ex. [9], p. 381) ; ν_0 est la fréquence du maximum ; e et m la charge et la masse de l'électron.

La formule (1) montre immédiatement que $I(\nu) = (1/2)I(\nu_0)$ pour $\nu - \nu_0 = \pm\gamma/2$, c'est-à-dire que la 1/2 largeur γ est donnée par (2). Un calcul numérique simple conduit à $\gamma = 1{,}17 \times 10^{-4}$ Å.

Ce raisonnement classique conduit à une même largeur naturelle pour toutes les raies spectrales.

En mécanique quantique, la fréquence ν d'une radiation dépend d'une transition entre deux niveaux d'énergie E_1 et E_2 à laquelle elle est reliée par

$$\nu_{12} = (E_1 - E_2)/h$$

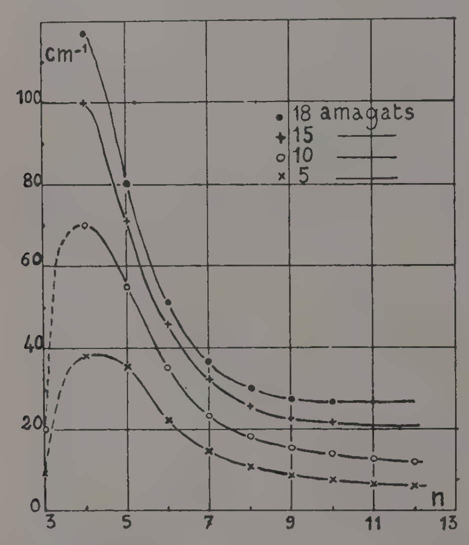


Fig. 6. — Élargissement des raies de la série principale ($_1S - nP$) de K perturbées par He d'après [36].

Ces deux niveaux ont des demi-largeurs finies ΔE_1 et ΔE_2, d'où une demi-largeur finie pour la raie correspondante :

$$\gamma = \gamma_1 + \gamma_2 = \Delta E_1/h + \Delta E_2/h$$

La demi-largeur d'un niveau est reliée à sa durée de vie par

$$\Delta E_1 . \tau_1 = h/2\pi,$$

mais

$$1/\tau_1 = \frac{8\pi^2 e^2}{mc^3} \Sigma_k \nu_{1k}^2 f_{1k}$$

(voir p. ex. [22], p. 573) (ν_{1k} étant la fréquence des transitions du niveau 1 au niveau inférieur k et f la force de ces transitions) donc

$$\Delta E_1 = \frac{4\pi e^2}{mc^3} \Sigma_k \nu_{1k}^2 f_{1k}$$

$$\gamma = \frac{4\pi e^2}{mc^3} (\Sigma_k \nu_{1k}^2 f_{1k} + \Sigma_l \nu_{2l}^2 f_{2l})$$

Pour une raie de résonance, le 1er terme disparaît ($f_{1k} = 0$ ou $\tau = \infty$) et le 2e se réduit à $\nu_{21}^2 f_{21}$ puisque la seule transition possible est le retour au niveau de base. Dans ce cas,

$$\gamma_1 = \frac{4\pi e^2}{mc^3} \nu_{21}^2 f_{21}$$

Pour les raies D du sodium $f_{21} = 1/3$; on retrouve la valeur classique

$$\gamma = \frac{4\pi e^2 \nu_{12}^2}{3\,mc^3}$$

mais dans le cas général, γ dépend des diverses valeurs de ν et f pour l'atome émetteur.

Pour la forme des profils, le raisonnement de mécanique quantique conduit encore à une forme de profil représentée par l'équation (1) dans laquelle ν_0 est remplacé par ν_{12} (pour une étude plus précise de cette question, voir p. ex. [3]).

b) Élargissement par effet Doppler. — On sait que si une source de lumière émettant la fréquence ν_0 s'éloigne de l'observateur avec la vitesse v_x celui-ci reçoit une radiation de fréquence $\nu = \nu_0 + \Delta\nu$ avec

$$\Delta\nu/\nu_0 = -(v_x/C)$$

Or, les particules du gaz émetteur possèdent des vitesses en tous sens et de valeurs très diverses, d'où une répartition spectrale de l'intensité autour de ν_0. Le nombre relatif de particules ayant une composante de la vitesse dans le sens de propagation de la lumière comprise entre v_x et $v_x + \Delta v_x$ sera :

$$\Delta n/n = (M/2\pi RT)^{1/2}\, e^{-(1/2\, Mv_x^2)/RT} . \Delta v_x$$

(M = masse moléculaire de la particule).

L'intensité pour la fréquence ν correspondant à v_x est proportionnelle à Δn, d'où la répartition d'intensité :

$$I(\nu) = \text{cte} \times e^{-(Mc^2/2RT\nu_0^2)(\nu-\nu_0)^2} \quad (3)$$

Un calcul simple à partir de (3) montre que la 1/2 largeur de la raie correspondante est :

$$\gamma = 2(\text{Log } 2)^{1/2}\,(2\,RT/Mc^2)^{1/2}\,\nu_0 \text{ sec}^{-1} \quad (4)$$

$$\gamma = 7{,}16 \times 10^{-7} \sqrt{T/M} \times \lambda_0 \text{ Å}$$

Cette fois γ croît avec T et λ_0 et est d'autant plus importante que le gaz est plus léger (par exemple pour la raie Hα (6 535 Å) de l'hydrogène à 50° C, on trouve $\gamma = 0{,}082$ Å).

Pour le spectre visible, la demi-largeur Doppler γ_D est plus grande que la 1/2 largeur naturelle γ_N. En comparant les valeurs (2) et (4), on trouve que les deux effets sont du même ordre de grandeur pour

(1) En absorption, les raisonnements utilisant les oscillateurs sont encore valables : les oscillateurs empruntent de l'énergie à la lumière incidente pour vibrer (voir par exemple [22], p. 73).

$\lambda_0 = 160 \, (M/T)^{1/2}$ c'est-à-dire λ_0 de l'ordre de 10 à 100 Å à température ordinaire.

Si on compare les formes des profils donnés par les équations (1) et (3) on constate que pour des demi-largeurs égales (et par suite des intensités totales égales) pour les deux profils, le profil Doppler (*fig.* 7)

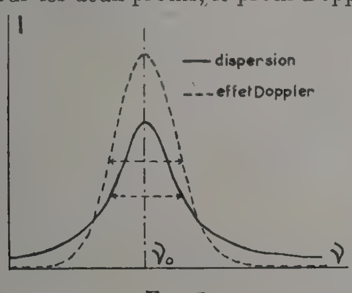


Fig. 7.

a son intensité totale plus groupée aux environs du maximum. Les régions éloignées du centre d'une raie spectrale subissent peu l'influence de l'effet Doppler et l'étude des variations d'intensité dans ces régions permet d'atteindre la largeur naturelle malgré l'effet Doppler. Des calculs ont été faits pour obtenir une forme exacte des profils des raies en tenant compte des deux causes d'élargissement précédentes ; ils ne conduisent pas à des résultats simples (voir p. ex. [154]).

Notons que la « largeur naturelle » et l'effet Doppler conduisent à des profils symétriques sans déplacement du maximum de la raie. Il convient de remarquer aussi que les raisonnements précédents supposent un mouvement désordonné des particules ; on peut obtenir une diminution importante de la largeur Doppler en observant transversalement un jet atomique ou moléculaire ; cette réduction présente un gros intérêt dans la spectrographie des radiofréquences où elle a donné lieu récemment à de nombreux travaux théoriques et expérimentaux (voir p. ex. [140]).

2. Perturbations dues aux particules de nature différente de la particule optiquement active.

a) Les théories des chocs. — Dans les premières conceptions de cette théorie (Lorentz [90]) on supposait que l'atome absorbe ou émet une fréquence ν_0 déterminée durant le temps τ qui sépare deux chocs. Mais d'une part ce temps est limité et d'autre part τ varie suivant une loi de probabilité autour d'une valeur moyenne τ_0 ; il s'ensuit une répartition des intensités sur tout un intervalle de fréquences de part et d'autre de τ_0. Vu sous cet angle, le phénomène est comparable à celui qui a été envisagé pour la largeur naturelle de la raie et peut se traiter d'une manière analogue.

L'analyse de Fourier conduit à une répartition des intensités représentée par une formule analogue à (1) :

$$I(\nu) = \frac{1/2\,\pi\,\tau_0}{(\nu - \nu_0)^2 + (1/2\,\pi\,\tau_0)^2} \qquad (5)$$

avec une demi-largeur

$$\gamma_L = 1/\pi\tau_0 \text{ sec}^{-1}. \qquad (6)$$

(τ_0 représente cette fois le temps moyen séparant 2 chocs au lieu de la durée de vie de l'état excité).

On peut tenir compte de la largeur naturelle de la raie et montrer que la forme du profil se conserve en remplaçant γ par la somme $(\gamma_L + \gamma_N)$ des 1/2 largeurs naturelle et de Lorentz. On peut aussi tenir compte de l'élargissement Doppler, mais les calculs sont alors compliqués (ils ont donné lieu à divers travaux que nous ne donnons pas en détail, étant donné que l'élargissement Doppler devient vite négligeable devant les effets de densité lorsque la pression croît et qu'on peut l'éliminer en étudiant les portions des profils éloignées du centre (pour les développements récents de ces travaux, voir p. ex. [111]).

La théorie cinétique permet de calculer la fréquence des chocs :

$$1/\tau_0 = \pi\rho^2\,\bar{v}\,n \qquad (7)$$

(ρ = " diamètre de choc " ; n = nombre de particules par cm³ ; $\bar{v}$ = vitesse relative moyenne des particules ; d'après la théorie cinétique des gaz

$$\bar{v} = \frac{2}{\pi}(2\,\pi\,k\,T)^{1/2}\left(\frac{m+M}{mM}\right)^{1/2}$$

m et M étant les masses respectives des particules perturbées et perturbatrices.

D'après (6) et (7) :

$$\gamma_L = \rho^2\,\bar{v}\,n$$

d'où

$$\rho^2 = \frac{\pi\,\gamma_L}{2n\,(2\pi\,k\,T)^{1/2}}\left(\frac{mM}{m+M}\right)^{1/2} \qquad (8)$$

Si on connaît le diamètre de choc, on peut calculer γ et la forme du profil de la raie ; inversement, des profils expérimentaux, on peut tirer ρ ; l'expérience montre que les valeurs de ρ ainsi déduites des mesures des profils sont généralement supérieures à celles prévues par la théorie cinétique des gaz ; elles sont cependant du même ordre de grandeur dans le cas des perturbateurs étrangers, mais beaucoup plus grandes dans le cas des perturbateurs de même nature.

Au lieu de considérer un arrêt brusque des processus de radiation par choc de deux particules, on peut admettre (Weisskopf [154]) que le passage d'un atome perturbateur aux environs de la particule optiquement active produit un changement de fréquence momentané (pendant un temps très court), ce qui se traduit finalement par un changement de phase de la radiation lorsqu'elle a retrouvé sa fréquence initiale après la perturbation (pour une explication détaillée, voir p. ex. [87]). Ce changement de phase est évidemment

$$\varphi = \int_{-\infty}^{+\infty} 2\,\pi\,\Delta\nu(t)\,dt \qquad (9$$

On peut calculer φ si on connaît la variation $\Delta\nu$ en fonction de la distance r du perturbateur. Dans le cas des perturbateurs étrangers, les énergies d'interactions sont dues aux forces de dispersion de London dont le potentiel est proportionnel à $(1/r^6)$ (pour une revue détaillée des forces de Van der Waals, voir p. ex. [95]). Les perturbations de fréquence seront aussi proportionnelles à $1/r^6$ (on admet que la fréquence de l'oscillateur est précisément égale à celle des transitions entre le niveau de base et le niveau excité de la particule) :

$$\Delta\nu = b/r^6 \qquad (10)$$

(la valeur de b peut être calculée d'après la formule de London, voir § B-6). Si on suppose que le

perturbateur se déplace sur une droite située à une distance d de la particule optiquement active, avec une vitesse v, l'égalité (9) devient :

$$\varphi = 2\pi b \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{dt}{(\bar{v}^2 t^2 + d^2)^3} = \frac{3\pi^2 b}{4\,\bar{v}\,d^5}.$$

Comment relier ce changement de phase à l'idée de choc ? Sur ce point les auteurs ne sont pas parfaitement d'accord car cette idée repose sur un certain arbitraire. Weisskopf suppose qu'il y a « choc optique » quand $\varphi \simeq 1$, ce qui donne comme diamètre de choc optique :

$$\rho \simeq d = (3\,\pi^2/4)\ (b/\bar{v})^{1/5} \tag{11}$$

en portant cette valeur dans (6) et (7), on trouve :

$$\gamma = 2{,}2\ b^{2/5}\,\bar{v}^{3/5}\,n_1\ \text{sec}^{-1} \tag{12}$$

Cependant la valeur $\varphi = 1$ pour définir le « choc optique » est arbitraire ; Kuhn [78] admet qu'il y a « choc optique » quand $\varphi = 3{,}14$; Burkhardt [10] quand $\varphi = 1{,}1$; Lindholm [87] montre que la valeur $\varphi = 0{,}61$ serait plus correcte. Ces différentes suppositions donnent des facteurs numériques différents dans les égalités (11) et (12). Ces calculs simples conduisent à des profils symétriques et ne rendent pas compte des déplacements des maxima expérimentalement observés Cela est dû à une trop grande simplicité des hypothèses utilisées dans ces raisonnements. Par exemple, on ne compte comme choc optique que les perturbations produisant un déphasage supérieur à une valeur arbitraire ; les perturbations qui produisent un déphasage inférieur sont négligées et celles qui produisent un déphasage supérieur sont considérées comme équivalentes entre elles ; cette hypothèse est trop schématique. De même, on suppose que le temps de perturbation (durée du choc) est négligeable devant le temps de rayonnement non perturbé (intervalle entre deux chocs) ce qui est également inexact, même aux faibles densités. Des calculs plus complets ont été effectués par divers auteurs (Lenz [85], Burkhardt [10], Lindholm [87, 89], Foley [29] ; ils conduisent à des profils asymétriques avec un déplacement du maximum et un élargissement linéaires en fonction de la densité du gaz perturbateur.

b) Les théories statistiques. — Les théories des chocs sont insuffisantes aux pressions un peu élevées puisque l'expérience met en évidence des écarts aux lois linéaires prévues par ces théories ; d'où la nécessité d'un autre raisonnement. On suppose que l'approche d'un ou plusieurs perturbateurs modifie les niveaux d'énergie de la particule optiquement active ce qui entraîne un changement des fréquences des transitions entre ces niveaux ; on admet d'autre part que la durée d'une transition électronique est suffisamment courte pour que la position des atomes reste inchangée pendant ce temps (principe de Frank-Condon). Prenons d'abord le cas simple d'un seul perturbateur [76, 78, 79]. Lorsque celui-ci est très éloigné, la particule non perturbée émet la fréquence

$$\nu_0 = (1/h)\ (E_2^0 - E_1^0)$$

(transition $a_1 a_2$, *fig.* 8).

Lorsque le perturbateur se rapproche, la fréquence devient :

$$\nu(r) = (1/h)\ (E_2 - E_1)$$

(transition $b_1 b_2$, *fig.* 8)

d'où une variation de fréquence

$$\Delta\nu(r) = \nu(r) - \nu_0 = (1/h)\,[(E_2 - E_2^0) - (E_1 - E_1^0)].$$

Pour deux particules neutres de nature différente suffisamment distantes, les forces d'interactions sont les forces de dispersion de London différentes pour chacun des niveaux d'énergie mais dont le potentiel reste proportionnel à $1/r^6$; donc

$$1/h\ (E_1 - E_1^0) = (1/h)\,\Delta E_1 = b_1/r^6 \tag{13}$$

pour le niveau de base et

$$1/h\ (E_2 - E_2^0) = (1/h)\ \Delta E_2 = b_2/r^6 \tag{14}$$

pour le niveau excité.

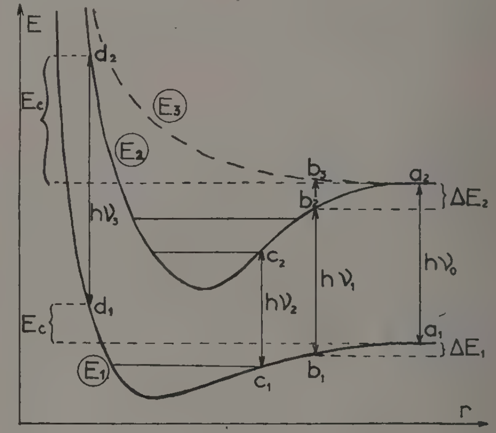


Fig. 8.

De ces égalités, on tire :

$$\Delta\nu(r) = (b_2 - b_1)/r^6 = b/r^6 \tag{15}$$

(la constante b est généralement négative mais peut être aussi positive : voir § B-6).

L'intensité correspondant à la fréquence ν dépend évidemment de la probabilité de présence d'un perturbateur à la distance r ; donc

$$I(\nu)\ d\nu = K.4\,\pi r^2\,dr \qquad K = \text{cte} \tag{16}$$

Des égalités (15) et (16) on tire facilement :

$$I(\nu) = \frac{2}{3}\pi K \frac{b^{1/2}}{(\nu_0 - \nu)^{3/2}}, \tag{17}$$

Ce raisonnement très simple n'est pas valable pour le centre de la raie qui correspond à de faibles perturbations provoquées généralement par l'action simultanée de plusieurs particules éloignées, mais il donne déjà des renseignements pour les régions éloignées du centre qui correspondent à une faible distance d'approche des perturbateurs dont la probabilité est assez faible pour qu'on puisse considérer isolément l'action d'un seul perturbateur.

On sait que les forces de dispersion de London sont additives ; il est donc possible de calculer les variations de fréquences causées par l'action simultanée de plusieurs (i) perturbateurs :

$$\nu = \nu_0 + \Sigma_i\,(b/r_i)^6 \tag{18}$$

Le calcul a été fait par Margenau [94] (1) ; il conduit à une forme de profil de la raie donnée par la formule :

$$I(\nu) = \lambda\,(\nu_0 - \nu)^{-3/2}\, e^{-\pi\lambda^2/(\nu_0-\nu)} \quad \text{pour } \nu > \nu_0 \qquad (19)$$

et

$$I(\nu) = 0 \quad \text{pour} \quad \nu < \nu_0$$

avec

$$\lambda = (2/3)\,\pi\,(-b)^{1/2}\,n$$

Ce profil est asymétrique et son maximum correspond à une fréquence ν_m différente de la fréquence ν_0 non perturbée ; on peut calculer d'après (19)

$$\gamma = 1{,}85\,\pi\,\lambda^2 \qquad (20)$$

et

$$\nu_0 - \nu_m = (2/3)\,\pi\,\lambda^2 \qquad (21)$$

ce qui correspond à un déplacement et un élargissement proportionnels au carré de la densité du gaz perturbateur. Pour les grandes valeurs de $\nu_0 - \nu$, on retrouve la loi (17) obtenue par le raisonnement simple. Cette loi de décroissance de l'intensité (valable seulement sur un des flancs du profil, généralement du côté des grandes longueurs d'onde) a été vérifiée par de nombreux expérimentateurs [76, 102, 131] et peut servir à calculer les constantes d'interaction b [égalités (10) et (15)] dans de bonnes conditions puisque cette région peut être attribuée aux interactions plus simples entre 2 particules.

Il convient d'ailleurs de remarquer que cette loi de décroissance proportionnelle à $(\nu_0 - \nu)^{-3/2}$ a été retrouvée par des théories plus générales (voir § B,2,*d*) et notamment par Lindholm [86, 87, 88, 89] Jablonski [65] Foley [29] Holstein (v. [113]). Pour l'autre flanc de la raie, on observe une loi de décroissance plus rapide. Une loi de variation proportionnelle à $(\nu_0 - \nu)^{-2}$ prévue par la théorie des chocs (égalité 5 pour $(\nu_0 - \nu) \gg \gamma/2$) a été observée par plusieurs chercheurs [76 102 131] ; cependant d'après Lindholm une loi de décroisance proportionnelle à $(\nu_0 - \nu)^{-7/3}$ prévue par sa théorie générale serait en meilleur accord avec les résultats expérimentaux de Minkowski [102] ; d'après Plass et Warner [113] cette loi est retrouvée aussi par Holstein à partir d'hypothèses différentes (à un facteur exponentiel près, qui serait petit dans les limites de validité de la théorie statistique).

c) Théories basées sur la mécanique ondulatoire. — Reinsberg [118] étudie les chocs simples entre un atome de métal alcalin et un atome de gaz rare ; il considère les deux atomes du point de vue de la mécanique ondulatoire comme un ensemble de 3 corps (atome de gaz rare, électron optique de l'alcalin et reste de l'atome d'alcalin) auquel il applique l'équation de Schrödinger. Ses résultats permettent d'atteindre le profil de la raie mais ne sont pas explicités d'une manière simple.

Jablonski [60, 61, 62, 64, 65] a fait un développement beaucoup plus général dans lequel il considère l'ensemble de la particule optiquement active et de N perturbateurs comme une grosse molécule de $(N+1)$ atomes. L'équation de Schrödinger est appliquée à cet ensemble d'une manière analogue à celle utilisée habituellement pour obtenir la répartition d'intensité dans les spectres moléculaires (voir p. ex. [50]). Nous ne pouvons pas rapporter ici les détails du calcul, d'ailleurs compliqué ; l'auteur est amené à faire plusieurs hypothèses simplificatrices pour poursuivre ses calculs ; il donne finalement la répartition d'intensité dans le cas d'un seul perturbateur. En utilisant comme forces d'interactions celles de London, il retrouve la distribution d'intensité donnée par Kuhn (voir § B,2, *b*).

d) Relations entre ces diverses théories. — A première vue, ces trois théories semblent différentes et sans beaucoup de liens entre elles. La théorie des chocs donne des résultats valables aux basses pressions pour lesquelles les perturbateurs peuvent accomplir des trajets importants entre les chocs ; la théorie statistique s'applique plutôt aux cas des pressions plus élevées pour lesquelles on peut envisager une distribution statistique de nombreux perturbateurs autour de la particule optiquement active. Cependant ces deux théories sont toujours simultanément valables ; l'une prédomine à basse pression et l'autre aux pressions plus élevées ; on peut d'ailleurs calculer la densité aux environs de laquelle elles prévoient des effets du même ordre de grandeur en égalant les demi-largeurs prévues par chacune d'elles [99]. Divers essais ont été faits pour étudier la région intermédiaire [51, 97, 100, 136] ou pour obtenir des profils en tenant compte simultanément de ces deux théories considérées comme indépendantes [10, 78, 79, 99]. Dans plusieurs cas on arrive à une bonne concordance avec les profils expérimentaux [10, 57].

En réalité ces théories peuvent être considérées comme des cas particuliers de théories plus générales. L'analyse de Fourier de la radiation peut être effectuée en tenant compte des déphasages réellement produits par l'approche des perturbateurs et des durées de perturbations ; le terme « choc optique » perd alors tout le sens qu'il avait dans le raisonnement de Lorentz ou même de Weisskopf (voir § B,2, *a*). Le problème est envisagé d'une manière classique mais cela présente l'avantage de conduire en général avec des calculs moins compliqués à des résultats analogues [29, 65, 87, 150] à ceux obtenus par les raisonnements de mécanique quantique. On sait d'ailleurs que d'une manière générale, les résultats de la théorie classique peuvent être rattachés à ceux de la théorie quantique au moyen du principe de correspondance (voir p. ex. [101], p. 27). Si on tient compte de toutes les perturbations on doit pouvoir obtenir par l'analyse de Fourier un résultat aussi exact à haute pression que par les raisonnements de la théorie statistique. Lindholm [89], Foley [29, 31] par exemple, ont développé des théories générales de ce genre et retrouvent comme cas particulier (à l'aide d'hypothèses simplificatrices introduites dans leurs résultats généraux), les résultats de la « théorie statistique » aux pressions élevées (même pour la forme des profils).

La théorie de Jablonski semble également avoir une portée tout à fait générale et présente l'avantage d'être plus en harmonie avec les théories actuelles des radiations. Les développements de mécanique ondulatoire sont malheureusement très compliqués dans le cas général, mais Foley montre que moyennant quelques hypothèses les calculs de Jablonski conduisent aux mêmes profils que les théories précédemment envi-

(1) Margenau [96] a étendu ces calculs de la théorie statistique au cas des interactions pour lesquelles le potentiel est inversement proportionnel à une puissance quelconque de la distance r.

sagées. (Pour des discussions de points particuliers de cette théorie, voir aussi [30] et [66]).

Avant de terminer ces considérations d'ensemble sur les théories précédemment résumées, il convient de remarquer que malgré leur portée générale elles ne s'appliquent pas sans modifications à tous les domaines spectraux. Dans le cas des spectres infrarouges et dans le domaine des radiofréquences notamment, elles se révèlent insuffisantes ; il faut alors prendre en considération les phénomènes d'orientation négligés dans la théorie de Lorentz (qui se trouve par suite en contradiction avec la théorie de Debye [151] ou les transitions induites par le choc lui-même (collisions non adiabatiques) ; les termes correctifs résultant de ces considérations étant négligeables [29, 151] dans le cas des transitions électroniques qui nous intéressent ici nous n'en donnons pas le détail (voir [2, 7, 47, 137, 150]).

e) Différence de comportement des composantes d'un même doublet. — L'expérience montre que pour les métaux alcalins les perturbations de deux composantes d'un même doublet ne sont pas identiques dans les mêmes conditions expérimentales (*fig.* 2). Ces différences ont été étudiées théoriquement dans le cas des perturbateurs de même nature que la particule optiquement active [29, 54] et des perturbateurs de nature différente [144]. S'appuyant sur les modèles de molécules comprimées de Michels, de Boer et Bijl, Takeo et Ch'en ont calculé séparément l'effet des forces attractives et répulsives. D'après ces calculs, les forces attractives ont peu d'influence sur le déplacement relatif des composantes des doublets de la série principale des métaux alcalins perturbés par les gaz rares. Les forces répulsives (si l'on compte les déplacements comme positifs vers le rouge et négatifs vers le bleu) produisent un plus grand déplacement pour la composante $2P_{3/2}$ que pour la composante $2P_{1/2}$ (d'où en général, un rapprochement des deux raies, lorsque la pression croît) ; cet effet est inversé aux très fortes pressions conformément à certains résultats expérimentaux (*fig.* 4). En ce qui concerne les élargissements, les forces attractives produisent un élargissement plus grand de la composante $2P_{3/2}$, contrairement aux forces répulsives. Ces résultats qualitatifs sont en bon accord avec les résultats expérimentaux mais le développement des calculs ne permet pas encore les comparaisons quantitatives détaillées.

f) Effet de la température. — D'après les théories des chocs, la température influe à densité constante sur la forme des profils à basse pression ; en effet, les formules renferment la vitesse moyenne des particules qui, d'après la théorie cinétique des gaz, est proportionnelle à $T^{1/2}$. Les lois de variations varient avec les diverses théories proposées ; par exemple, la théorie de Lorentz (éq. 6 et 7) conduit à un élargissement proportionnel à $T^{1/2}$; celle de Weisskopf (éq. 12) à un élargissement proportionnel à $T^{3/10}$. Par contre aux pressions plus élevées l'effet de température doit être peu important puisque la théorie statistique ne prévoit pas d'effet de température.

Comme nous l'avons déjà dit, très peu de mesures ont été faites pour déterminer expérimentalement l'effet de température ; à basse pression, on admet généralement la validité d'une théorie pour comparer des résultats de mesures faites à diverses températures [33] ; à haute pression on admet que l'effet de la température est négligeable ce qui permet de faire varier la concentration des molécules absorbantes en élevant simplement la température de la cuve d'absorption.

Il serait cependant utile que des mesures expérimentales plus nombreuses soient faites pour justifier la validité de ces hypothèses ; en effet, les mesures faites jusqu'ici à basse pression sur l'effet de température semblent tout à fait contradictoires puisque, si Orthman trouve un effet de température conforme à la théorie, Horodniczy et Jablonski ou Gorodnichus trouvent un effet beaucoup plus faible et Hull, à basse pression, un effet beaucoup plus grand [53].

3. Théorie statistique appliquée au cas des perturbateurs étrangers à haute pression. — Les théories précédemment envisagées prévoient un déplacement et un élargissement linéaires en fonction de la densité du gaz perturbateur aux basses pressions et des variations quadratiques aux pressions plus élevées. Aux basses pressions ces variations linéaires ont été souvent observées mais les variations quadratiques n'ont pas été nettement observées. Dans beaucoup de cas, on observe, lorsque la pression devient suffisante, une courbure des droites représentant les résultats obtenus à plus basse pression, qui peut être interprétée comme un effet prévu par la théorie statistique. Cependant, si la pression continue à croître, le déplacement ne suit pas une loi parabolique ; d'autre part il n'est pas proportionnel à l'élargissement comme le prévoit la théorie statistique (*fig.* 3). Avec Rb perturbé par A, on observe même un retour vers le violet d'une raie d'abord déplacée vers le rouge (*fig.* 4).

Il faut rechercher la cause de ces divergences dans les lois de forces intermoléculaires utilisées dans les théories précédentes [126]. On suppose, en effet, que les forces intermoléculaires sont celles de London dont le potentiel se présente sous forme d'une série de termes dont on conserve seulement le premier (proportionnel à $1/r^6$) ; lorsque la densité devient suffisante il faudrait tenir compte des autres termes de la série et aussi introduire dans le calcul les forces répulsives qui cessent d'être négligeables aux faibles distances d'approche des particules (*fig.* 8). Des calculs calqués sur ceux de la théorie statistique ont été effectués récemment en utilisant comme potentiel d'interactions celui de Lennard Jones ($-\alpha/r^6 + \beta/r^{12}$). Ces calculs numériques (effectués à l'aide de machines électroniques) conduisent à une bonne représentation des résultats expérimentaux aux pressions élevées (1 000 atm.) ; ils rendent compte du déplacement, de l'élargissement (qui ne sont plus proportionnels comme dans les théories précédentes) et aussi de la forme des profils [4, 5, 6]. Figure 3 nous avons représenté les courbes expérimentales (b) dans le cas des raies *D* de Na perturbées par A ; les courbes (a) sont les courbes paraboliques prévues par la théorie statistique sans tenir compte des forces répulsives. Les courbes (c) ont été obtenues théoriquement en utilisant le potentiel de Lennard Jones avec pour α la valeur 1,9. 10^{-32} cm^{-1}. cm^{-6} admise par Kleman et Lindholm [72] et

pour β la valeur $3{,}6 . 10^{-86}$ cm^{-1}. cm^{12} (¹) qui donne une parfaite concordance des courbes b et c dans le cas des déplacements.

4. Perturbations des transitions avec les niveaux fortement excités de la série principale des métaux alcalins. — En ce qui concerne les déplacements, Fermi a donné une théorie qui représente bien les résultats expérimentaux [24]. Il considère que dans l'état fortement excité de l'atome, l'électron optique décrit une orbite de grand rayon qui peut embrasser plusieurs milliers de perturbateurs à la pression atmosphérique ; on a alors superposition de deux effets :

1° La partie centrale de l'atome perturbé (atome moins électron optique) polarise les particules étrangères contenues dans l'orbite de l'électron de valence, ce qui diminue l'énergie du système et entraîne par suite un déplacement vers le rouge ; le calcul donne pour ce déplacement :

$$\Delta \nu_1 = - 10 \, (e^2/h) \, \alpha \, n^{4/3}$$

(e = charge de l'électron ; α = polarisabilité des perturbateurs reliés à la constante diélectrique D par $D = 1 + 4\pi n \, \alpha$; n = nombre de perturbateurs par cm³.).

2° L'électron de valence circulant au milieu des perturbateurs peut perdre ou gagner de l'énergie par choc, d'où un nouveau déplacement possible vers le rouge ou vers le bleu. Un calcul de mécanique ondulatoire conduit à prévoir un déplacement

$$\Delta \nu_2 = \pm \, (h/4 \, \pi^{3/2} \, m) \, \sigma^{1/2} \, n$$

m = masse de l'électron ; σ = section de choc des perturbateurs pour l'électron optique de vitesse très lente. Le signe de $\Delta \nu_2$ peut d'ailleurs être prévu [116]. Fermi admet que les deux déplacements s'ajoutent ; en remplaçant les constantes par leur valeur on trouve :

$$\Delta \nu = \Delta \nu_1 + \Delta \nu_2 = - 2{,}8 . 10^{-7} (D - 1) n^{1/2} \pm 0{,}33 \, \sigma^{1/2} \, n \qquad (22)$$

Cette valeur est une limite qui doit être la même pour toutes les raies à partir d'un état d'excitation suffisant ; d'autre part, ce déplacement ne dépend que du gaz perturbateur et pas de la nature de l'atome perturbé ; tout ceci est conforme aux résultats expérimentaux. La formule (22) permet de calculer les diamètres de chocs σ avec des électrons très lents pour divers perturbateurs ; dans le tableau 6 nous avons groupé les valeurs de σ en cm² par cm³ obtenues par divers expérimentateurs avec divers métaux alcalins ; on voit qu'ils sont assez concordants ; ces valeurs sont d'ailleurs comparables à celles obtenues à partir de mesures électriques avec des électrons suffisamment lents [99, 116, 132].

Les calculs précédents valables pour des particules sphériques ont été étendus par Reinsberg au cas des particules allongées (N_2 par exemple [116]).

Les calculs de Fermi ne concernent que les déplacements ; Reinsberg [117] explique la répartition des élargissements de différentes raies d'une même série ($1S$-nP) de la manière suivante : il suppose que pour n petit, l'atome optiquement actif se comporte comme si son diamètre augmentait avec n ; au delà d'une certaine limite, l'électron optique est trop éloigné et l'interaction avec le perturbateur se fait seulement avec le reste de l'atome de diamètre plus petit. On sait que d'après la théorie de Lorentz, la largeur d'une raie croît avec le diamètre de choc (égalités 6 et 7) ; ce raisonnement permet donc d'expliquer la présence d'un maximum et d'une valeur limite pour les courbes d'élargissement en fonction de n. On peut calculer cette valeur limite ; Reinsberg propose la formule suivante pour la demi-largeur limite des niveaux :

$$\Delta \nu_{1/2} = (5 \, T_0/2) \, (n_0 \, \pi/2)^{1/3} \, (e^2/4h)^{2/3} \, (2 \, \pi k)^{1/6} \, (D - 1)^{1/3} \, P (\mu T^5)^{-1/6}$$

TABLEAU 6

Diamètre de chocs contre les électrons lents en cm²/cm³ (les références sont indiquées entre parenthèses).

	Amaldi et Segré	Fuchtbauer et coll.	Ny et Ch'en
He	11,7 Na,K (1)	15,5 } Na, K	15,5 } Rb
Ne		0,23 } (40)	0,24 } (105)
A	42 Na,K (1)	25,2 }	23,7 }
Kr		121,3 Cs (36)	
Xe		412 Cs (34)	
Hg		37,2 Cs (34)	
H_2	12,3 } Na, K		14 Na Rb Cs
N_2	0,93 } (1)	5 Na (40)	2 (107)

D est la constante diélectrique, P la pression en atmosphères du gaz perturbateur ; n_0 le nombre de particules par cm³ dans les conditions normales et μ la masse réduite des particules perturbées et perturbatrices ; on voit que $\Delta \nu^{1/2}$ est proportionnel à n.

Récemment, les calculs de Fermi ont été repris d'une manière plus générale et discutés par Firsov [26, 27, 28] ; moyennant quelques hypothèses et approximations convenables, il retrouve l'égalité (22) pour les déplacements. Firsov discute également la contribution des deux phénomènes à l'élargissement et donne une méthode de calcul de la forme des profils en fonction du nombre quantique n et de la densité. Les 1/2 largeurs ne sont pas explicitées d'une manière simple mais peuvent être calculées ; les résultats sont en bon accord avec les mesures dans le cas de He et K.

Aux très fortes pressions (distances interatomiques grandes par rapport aux orbites électroniques), Kuhn [75] pense que la théorie statistique doit remplacer la théorie de Fermi pour les niveaux fortement excités ; il s'appuie sur les travaux de Jackson [67] qui trouve par des méthodes interférentielles un déplacement quadratique en fonction de la densité pour les raies du krypton (entre 0,1 et 20 mm de Hg). Ce point semble nécessiter une plus large vérification expérimentale.

5. Élargissement des raies de résonance par des perturbateurs de même nature que la particule optiquement active. — Dans ce cas les forces de Van der Waals jouent encore, mais il s'introduit en outre une interaction supplémentaire due aux forces dites « de résonance » ; ces forces résultent d'un échange continuel de quanta lumineux entre atomes de même nature et se comportent comme les forces d'interactions entre deux

(¹) Communication personnelle de M. BERGEON.

dipôles (voir p. ex. [71, 95]); elle dérivent donc d'un potentiel proportionnel à $1/r^3$ et aux grandes distances elles sont supérieures aux forces de polarisation (potentiel proportionnel à $1/r^6$) qui peuvent être négligées en première approximation. Ces forces ne sont pas additives, ce qui limite les calculs aux cas des faibles pressions pour lesquelles on peut considérer indépendamment les interactions entre la particule optiquement active et un seul perturbateur.

Les théories des chocs permettent de calculer la forme des profils en utilisant les forces de résonance. Avec la théorie de Weisskopf on obtient encore un profil symétrique (éq. 5) et les équations [10), (11) et (12) deviennent :

$$\Delta\nu = \pm B/r^3 \qquad (23)$$

$$\rho = (4\pi B/\bar{v})^{1/2} \qquad (24)$$

$$\gamma = 4\pi Bn \qquad (25)$$

en remplaçant B par sa valeur on obtient :

$$\gamma = k(e^2 f/m \nu_0 \pi)n \qquad (26)$$

(f = force de la transition ; e et m charge et masse de l'électron ; k, coefficient numérique égal à 1/4 d'après Weisskopf et 1/2 d'après Margenau et Waston. Avec des valeurs diverses pour le déphasage définissant le choc optique, on obtient toujours la formule (26) avec diverses valeurs de k.

La théorie statistique peut également s'appliquer avec un seul perturbateur en remplaçant l'égalité (10) par (23) ; le raisonnement conduit encore à un profil symétrique (contrairement au cas des forces de dispersion), sans déplacement du maximum et à une demi-largeur qui est précisément celle obtenue par la théorie des chocs à un facteur constant près : γ est encore donné par la formule (26) avec $k = \pi/6$ (ce résultat est remarquable et souligne le rôle secondaire joué par les « diamètres de chocs optiques »).

Fursow et Wlassov [41] complètent la théorie des chocs par le raisonnement suivant : quand un atome excité passe aux environs d'un atome non excité, il y a une probabilité finie pour que l'énergie d'excitation passe de l'un à l'autre par collision, sans intervention de la radiation ; il en résulte un amortissement (dans le raisonnement classique) ou une diminution de la durée de vie de l'état excité (dans le raisonnement quantique) et par suite un élargissement supplémentaire. Le calcul effectué par la méthode classique et par la mécanique quantique conduit à la formule (26) avec $k = 2/3$.

A partir des mêmes hypothèses que Fursow et Wlassov et par un raisonnement de mécanique quantique Houston [54] a montré que les diverses composantes d'un multiplet doivent présenter le même élargissement dans les mêmes conditions expérimentales ; sa formule générale prévoit encore un élargissement proportionnel à n (qui se réduit à $\gamma = \sqrt{6}ne^2/8\pi m\nu_0$, valeur encore proportionnelle à (26), dans le cas des raies de résonance de K).

Cependant l'expérience montre que les deux raies de résonance des métaux alcalins s'élargissent généralement d'une manière différente. Le procédé de calcul de Houston a été critiqué par Foley [29] qui en a donné une correction en bon accord avec sa théorie générale. Les calculs de Foley aboutissent à des formules un peu plus compliquées qui prévoient encore des élargissements proportionnels à n et en outre un rapport voisin de $\sqrt{2}$ pour les demi longueurs d'onde des deux raies de résonance des métaux alcalins. Nous avons porté entre parenthèses dans le tableau 5 les valeurs calculées par les formules de Foley; on voit que l'accord est bon sauf pour K (il serait intéressant de vérifier les mesures expérimentales avec K pour lequel on a trouvé un élargissement très supérieur à celui des autres métaux alcalins [152]).

Les théories précédentes conduisent à des profils symétriques dont l'élargissement est proportionnel à la densité, ce qui est conforme à la plupart des résultats expérimentaux récents à basse pression (sauf ceux de Tomiser [147, 148]). L'asymétrie observée aux pressions plus élevées est attribuée aux forces de Van der Waals qui cessent d'être négligeables aux faibles distances d'approche. Kuhn [77] a notamment observé pour Hg, loin du centre de la raie perturbée une loi de décroissance en $(\nu_0 - \nu)^{-3/2}$ (voir § B,2, b) et pense pouvoir en déduire une valeur de la constante b [ég. (15)] pour les forces de polarisation entre deux atomes de Hg.

En ce qui concerne l'effet de température, les formules précédentes n'en prévoient pas (le potentiel des forces utilisé fait disparaître la vitesse moyenne du résultat final). Peu de mesures ont été faites pour vérifier ce point.

6. **Sens de déplacement.** — Les résultats expérimentaux montrent que les déformations d'une raie spectrale dépendent surtout de la nature du gaz perturbateur (par exemple A donne des déplacements vers le rouge et He vers le violet) ; elles dépendent aussi des niveaux entre lesquels s'effectue la transition électronique dans la particule optiquement active. Nous avons vu en effet que ce déplacement peut changer de sens en passant des premiers termes d'une série aux termes supérieurs. On observe même dans certains cas des déplacements de sens différents pour les deux composantes d'un même doublet (cas de Ne, H_2) (tableau 3). Dans quelle mesure la théorie permet-elle de prévoir ce sens du déplacement ?

Margenau, s'appuyant sur les calculs de London a développé cette question en l'illustrant de quelques exemples [93]. Il calcule l'énergie d'interaction entre deux atomes de nature différente en prenant en considération les divers états d'excitation possible de ces atomes. Dans le cas d'un atome dans l'état k perturbé par un autre atome dans l'état l, de nature différente, la perturbation des niveaux d'énergie correspondants est donnée par la formule :

$$\Delta E_{kl} = -\frac{1}{r^6}\frac{3}{2m^2}\left(\frac{2\pi}{he}\right)^4 \sum_{k'l'} \frac{f_{kk'}\, g_{ll'}}{(E_{k'} - E_k)(F_{l'} - F_l)(E_{k'} + F_{l'} - E_k - F_l)} + S \qquad (27)$$

(r = distance des atomes $f_{kk'}$ = force de la transition $k \longrightarrow k'$ pour le 1er atome $g_{ll'}$ = force de la transition $l \longrightarrow l'$ par le 2e atome ; les termes pour lesquels $k' = k$ et $l' = l$ doivent être exclus de la somme). S représente une suite de termes dont le premier est porportionnel à $1/r^8$ et qui peuvent par conséquent être négligés pour les grandes valeurs de r. Cette formule permet de calculer les constantes b_1 et b_2 des équations (13) et (14).

On peu montrer que

$$\frac{f_{kk'}}{E_{k'} - E_k} > 0 \quad \text{et} \quad \frac{g_{ll'}}{F_{l'} - F_l} > 0$$

pour deux atomes neutres, k et l désignent les niveaux de base et $E_{k'} > E_k$; $F_{l'} > F_l$; si on néglige S on voit que $\Delta E_{kl} < 0$; aux grandes distances, les forces d'interaction entre particules neutres sont attractives.

Si l'un des atomes au moins est excité, ΔE_{kl} n'est pas forcément négative ; le signe dépend des diverses valeurs de $(E_{k'} - E_k + F_{l'} - F_l)$. Si l'atome k par ex. est excité, il existe au moins une transition $k \rightarrow k'$ (avec le niveau de base) pour laquelle $E_{k'} - E_k < 0$ et si $|E_{k'} - E_k| > |F_{l'} - F_l|$, au moins un terme de la somme $\Sigma_{k'l'}$, qui sera négatif ; si ce terme est plus grand en valeur absolue que la somme de tous les autres, ΔE_{kl} sera > 0. La constante b_2 de l'égalité (14) sera > 0 et la constante b de l'égalité (15) sera > 0 ; le déplacement $\Delta\nu(r)$ s'effectuera du côté du violet. (transition $b_1\, b_3$ entre les courbes E_1 et E_3, *fig.* 8).

Par contre (ce qui semble être le cas le plus général pour les transitions avec les niveaux faiblement excités) si la somme $\Sigma_{k'l'}$ est positive et $|b_2| > |b_1|$ on doit observer un déplacement vers le rouge. (transition $b_1 b_2$ entre les courbes E_1 et E_2, *fig.* 8).

L'application de ce raisonnement est cependant difficile car on manque de données numériques pour les nombreuses valeurs de $f_{kk'}$ et $g_{ll'}$ intervenant dans ce calcul ; Margenau (93) a appliqué avec succès la formule [27] à quelques cas particuliers, avec des hypothèses simplificatrices convenables, mais des calculs du même genre effectués pour la raie 1 469 Å de Xe perturbé par A n'ont pas permis d'interpréter le résultat expérimental [126].

C. SPECTRES D'ÉMISSION.

Les mesures de perturbations des raies auxquelles nous nous sommes référés jusqu'ici ont été faites sur des spectres d'absorption. Dans le cas des spectres d'émission, les interactions sont généralement beaucoup plus complexes ; l'état thermodynamique du gaz est généralement moins bien défini ; les radiations émises sont sujettes à une réabsorption de la part des particules de même nature que la particule émettrice (cette réabsorption peut modifier considérablement la forme des profils, voir p. ex. [21]). D'autre part les particules émettrices sont soumises à un champ électrique variable dû aux particules chargées (ions et électrons) qui les entourent et les perturbations de leurs niveaux d'énergie sont alors à rapprocher de l'effet Stark. Il est donc généralement difficile d'utiliser les mesures effectuées sur les spectres d'émission pour en tirer des résultats précis concernant les perturbations par la pression. Cependant les spectres d'émission présentent l'avantage de permettre facilement l'étude d'un plus grand nombre de raies et en particulier des transitions entre divers niveaux excités ; d'autre part ils permettent l'utilisation des méthodes de mesures interférométriques très précises, surtout avantageuses aux très bases pressions pour lesquelles les perturbations sont faibles.

Dans beaucoup de cas, et en particulier pour les décharges dans les gaz utilisant de fortes densités de courant, la perturbation est due surtout aux particules chargées (ions et électrons) et on peut négliger tout autre effet perturbateur. Dans les interprétations théoriques, on peut considérer que la particule émettrice se trouve placée dans le champ lentement variable des ions de faible vitesse (effet statistique) et qu'elle est soumise en même temps à des chocs de la part des électrons de vitesses beaucoup plus grandes (effets de chocs); les raisonnements sont donc sur beaucoup de points comparables à ceux que nous avons résumés dans le cas des particules neutres ; toutefois on ne prend en considération que les particules chargées dont le nombre est fonction de la densité du courant utilisé dans la décharge. La pression réelle du gaz joue un rôle tout à fait secondaire et par conséquent un exposé détaillé de cette question sortirait du cadre de cette revue ; notons cependant que de nombreux travaux ont été faits sur les décharges dans la vapeur de mercure [25, 42, 129, 130, 134] et dans l'hydrogène [23, 25, 46, 49, 104, 137, 138, 139] et que l'étude des élargissements permet de connaître la température de la décharge (ou du milieu émetteur) par l'intermédiaire des densités ioniques et électroniques [68, 135].

Pour certaines raies cependant et de faibles densités de courant, l'effet Stark est négligeable et on a pu étudier (à basse pression) l'élargissement par résonance d'après des spectres d'émission. C'est le cas par exemple pour certaines raies du néon et de l'argon étudiées par Lang [82, 83, 84] par des méthodes interférométriques pour divers modes d'excitation ; les élargissements sont proportionnels à la pression et les profils obtenus conformes à la théorie des chocs. C'est le cas également pour certaines raies du mercure étudiées d'abord par Rompe et Schulz [129, 133] puis par Gerthsen [42] ; ce dernier a étudié les élargissements en fonction de la densité du courant dans la décharge et extrapolé pour une densité nulle ; il a éliminé ainsi l'influence des particules chargées et attribué l'élargissement aux seules forces de résonance ; ses résultats sont en assez bon accord avec la théorie de Fursow et Wlassov (voir § B, 5).

Huldt et Knall [56] ont étudié l'élargissement des raies de résonance de Na dans une flamme d'acétylène en fonction de la pression calculée d'après la quantité de solution de ClNa introduite dans la flamme ; leurs profils sont bien représentés au voisinage du centre par une superposition des contours Doppler et de Lorentz ; aux densités élevées et loin du centre, les flancs de la raie sont en bon accord avec les profils prévus par Lindholm (lois de décroissance proportionnelle à $(\nu_0 - \nu)^{-3/2}$ du côté rouge et $(\nu_0 - \nu)^{-7/3}$ du côté violet. (§ B, 2, *b*.)

Il nous paraît utile de signaler également quelques travaux récents sur les spectres de fluorescence ; on a observé notamment avec la raie 2 537 Å de Hg et les raies D de Na, que l'intensité de la lumière réémise par fluorescence décroît d'abord lorsque la pression de vapeur augmente puis croît à nouveau, à condition que la raie excitatrice soit suffisamment élargie [63]. D'autre part les raies réémises par les vapeurs de Hg [69] ou de Na [70] excitées par des raies fines présentent la forme de doublets dont l'intervalle des composantes croît avec la pression. Ces phénomènes ont été interprétés par des perturbations dues aux chocs contre les atomes voisins au moment de l'absorption ou de la réémission.

D. BANDES INDUITES PAR LA PRESSION.

De nombreux auteurs ont signalé près de certaines raies l'apparition de bandes nouvelles dont l'intensité très faible à basse pression croît rapidement avec la pression. Ces bandes ont été observées en absorption, en émission et aussi dans les spectres de fluorescence ; elles peuvent apparaître du côté du rouge ou du violet par rapport à la transition électronique considérée. On a généralement attribué ces bandes à des transitions dans la région des minima et dans la zone répulsive des courbes d'énergie potentielle. On peut trouver des détails sur cette question dans les ouvrages de Finkelnburg [25] et de Herzberg [50] ; nous la résumons brièvement en y ajoutant quelques résultats nouveaux.

Près de la raie 2 537 Å de Hg on a observé d'abord dans les spectres de fluorescence [108, 109] puis en absorption [76, 108, 131] et en émission [114] une ou deux bandes diffuses du côté du violet et dans certains cas (Hg-Hg, Hg-A, Hg-Kr) une légère structure de vibration qui apparaît sur le flanc de la raie 2 537 Å élargie, du côté du rouge. Dans le tableau 7, nous indiquons la position des maxima de ces bandes pour divers perturbateurs ; malgré les conditions expérimentales très différentes, la position de ces maxima est remarquablement concordante. Des expériences effectuées en absorption à très haute pression ont permis de mettre en évidence un énorme accroissement de l'intensité de ces bandes qui peut dépasser celles de la raie 2 537 Å elle-même [120, 121, 126]. On a pu mettre en évidence aussi des bandes diffuses du côté violet ou du côté rouge de nombreuses autres raies de Hg (en présence de gaz rare [114]). Avec les métaux alcalins, des bandes ont été observées également de part et d'autre près de certaines raies avec ces métaux purs (Na, K, [25, 74] ; Rb [12] ; Cs [45, 74] ou en présence de perturbateurs étrangers [13, 15, 25, 73, 107 *bis*]. On en a observé également en émission avec Cd, Tl, In, Zn en présence de gaz rares [73, 114]. Les mesures d'absorption faites à haute pression (§ A, 4) ont permis en outre de mettre en évidence des bandes nouvelles non observées à basse pression [13, 109, 114], notamment près des raies de résonance de Hg avec He [120] et des métaux alcalins : Na [126, 127], K et Rb [122].

Pour interpréter ces observations, reportons-nous à la figure 8 et supposons qu'un atome A soit perturbé par un atome B (qui peut être de même nature ou de nature différente) ; lorsque la pression croît, la probabilité des transitions correspondant à des distances r petites devient plus importante et les transitions telles que b_1b_2 sont responsables de l'élargissement et du déplacement du maximum de la raie de fréquence initiale ν_0 (§ B, 2, *b*). Si l'énergie cinétique des deux particules est suffisante et en particulier si elles se déplacent l'une vers l'autre suivant une droite passant par leurs centres (« chocs centraux »), des transitions telles que c_1c_2 ou d_1d_2 deviennent possibles.

Dans le cas présent, les puits de potentiel des courbes E_1 et E_2 sont toujours peu profonds car les forces d'attraction (dites de Van der Waals) sont toujours faibles ; dans la plupart des cas, ils existent cependant pour les deux courbes et si la température n'est pas trop élevée et la pression suffisante, il peut exister un certain nombre de molécules peu stables (appelées quelquefois molécules de Van der Waals à cause de leur origine) possédant un certain nombre de niveaux de vibration. Si ces niveaux sont suffisamment espacés on peut observer une structure sur le flanc de la raie élargie du côté du rouge (Hg-Hg, Hg-A, Hg-Kr). Dans la plupart des cas cependant, cette structure n'apparaît pas (Hg-He, Hg-Ne, Hg-N_2) [108, 109], peut-être parce que les niveaux de vibration sont trop rapprochés [50] ou parce que ces molécules n'ont pas d'existence réelle [80]. L'intensité de ces bandes de vibration doit décroître avec la température et elles doivent disparaître lorsque celle-ci atteint une valeur correspondant à une dissociation totale des molécules AB ; ceci a été vérifié pour Hg-A et Hg-Hg [77, 109, 114] et peut servir à mesurer les énergies de dissociation de ces molécules. Notons que les spectres de nombreuses molécules de Van der Waals (Hg_2, Na_2, K_2, Rb_2, Cs_2 Zn_2, Tl_2, etc.) ont été largement étudiés (voir p. ex. [25, 50]), mais une étude détaillée de ces spectres n'entre pas dans le cadre de cette revue.

Les transitions telles que d_1d_2 ne correspondent à aucune formation moléculaire possible ; les deux particules se séparent immédiatement après le choc. On peut penser que la position de d_1d_2 dépend de l'énergie cinétique moyenne (Ec ou Ec', *fig.* 8) des particules au moment du choc [77, 80] ; pour des énergies cinétiques voisines on aura une distribution de fréquence aux environs de ν_3 ayant l'aspect d'une bande diffuse généralement du côté du violet par rapport à ν_0 mais pouvant également apparaître du côté du rouge. (Le terme bande n'est pas parfaitement correct ici où il s'agit d'un continuum sans structure possible ; il est malgré tout fréquemment utilisé.) Suivant cette interprétation, les bandes en question ne doivent pas disparaître aux températures élevées ; ceci a été vérifié notamment avec Hg-A [80, 114] ; mais la position de leur maximum devrait dépendre de la température ; or il semble que l'effet de température sur la position de ces bandes soit faible ; Preston [114] par exemple ne trouve pas de déplacement appréciable entre 55 et 400° C pour les bandes observées près de la raie 2 537 Å avec Hg-A. D'autre part, d'après les calculs statistiques de Kuhn [76], la position et l'intensité de ces bandes ne correspondent pas à l'énergie cinétique moyenne des particules dans les conditions expérimentales. Une autre interprétation a été proposée notamment par Kuhn et Preston [76, 114] pour expliquer la formation de maxima près de la fréquence ν_0 : nous avons vu (ég. 16) que l'intensité d'une transition pouvait être représentée par :

$$I(\nu)\, \mathrm{d}\nu = K.4\, \pi r^2\, dr,$$

ce qui peut s'écrire :

$$I(\nu) = \frac{K.4\, \pi r^2}{\mathrm{d}E_2/\mathrm{d}r - \mathrm{d}E_1/\mathrm{d}r}.$$

On voit que si les courbes E_1 et E_2 (*fig.* 8) ont des pentes voisines pour un certain intervalle Δr, $I(\nu)$ peut être très grand pour les transitions correspondantes ; avec cette interprétation, la position des bandes doit dépendre très peu de la température, ce qui a été effectivement observé [114]. La présence de deux bandes près de la raie 2 537 Å de Hg (tableau 7) a été attribuée à deux niveaux supérieurs possibles pour la molécule mercure-gaz rare [80].

Ch'en [13], se basant sur le fait que dans le cas des

métaux alcalins ces bandes n'apparaissent qu'auprès de certaines raies de la série principale, a proposé une autre interprétation : il suppose qu'elles sont dues à une augmentation par choc de l'énergie de l'électron optique de la particule optiquement active « lorsque cet électron atteint le niveau d'énergie dont le rayon orbital est voisin de la distance de choc optique ». Cette hypothèse et ses justifications ont été vivement critiquées par Ta You Wu [143] ; nous avons vu aussi que la notion de « choc optique » était mal définie et d'autre part les expériences effectuées récemment [15, 122, 126, 127] ont permis de mettre en évidence de nouvelles bandes près des raies de résonance de Na, K, Rb, ce qui contredit l'hypothèse de Ch'en ; cependant les régularités qu'il met en évidence dans les variations d'intensité, les largeurs et les espacements de ces bandes en fonction de la nature du métal alcalin et de l'atome perturbateur sont très intéressantes. Il semble en effet que pour une même raie de l'atome perturbé, plus l'atome perturbateur est léger plus la séparation des maxima de la bande et de la raie est grande (ceci semble vérifié notamment avec les gaz rares pour les métaux alcalins [13] pour la raie 2 537 Å de Hg (tableau 7) et pour la raie 5 350 Å de Tl [73]) ; plus l'atome perturbateur est léger, plus la bande est étroite ; il semble également que ces bandes soient particulièrement intenses près de certaines raies de la série principale des métaux alcalins.

Tableau 7

Bandes induites par la pression observées près de la raie 2 537 Å *de Hg*
(a = *absorption* : f = *fluorescence* : e = *émission* ; (les références sont indiquées entre parenthèses).

He	A	Kr	Xe	H^2	N^2	O^2	CO^2
≠ 2522	2526 2531±1	2529 2532	2533	pas de bande observée	2530	2531	2522,6 2525,2
a (120)	a (76) (121) (131) e (114) f (76) (108) (109)	f (108) (109)	f (109)	a (120) (121)	a (121) (131)	a (131)	a (131)

De tout ceci, il semble ressortir que l'interprétation de ces bandes n'est pas encore parfaitement satisfaisante ; avec des courbes d'énergie potentielle de forme arbitraire, on peut évidemment interpréter qualitativement la plupart des observations faites dans des cas particuliers, mais beaucoup de points mériteraient d'être précisés davantage. Il serait utile en particulier de trouver une interprétation quantitative des variations régulières observées dans l'espacement, l'élargissement et l'intensité de ces bandes en fonction de la nature des atomes considérés ; les observations faites à haute pression qui ont mis en évidence un déplacement des maxima de ces bandes en fonction de la pression avec quelquefois une inversion dans le sens de déplacement [122] nécessitent également une interprétation plus précise.

Si l'interprétation donnée pour ces bandes est correcte (transition dans la zone répulsive des courbes d'énergie potentielle) elles sont susceptibles d'apporter d'importants renseignements sur la forme des courbes d'énergie potentielle et par conséquent sur les forces répulsives entre des particules de même nature ou de nature différente ; ces renseignements permettraient de vérifier ou de compléter ceux qu'on peut tirer directement de l'étude du profil de la raie perturbée.

Conclusion. — Dans cette revue, nous nous sommes efforcés de montrer dans quelles directions ont été orientés les travaux effectués sur la perturbation des raies spectrales par la pression, en nous limitant pour ne trop nous étendre, au cas des spectres atomiques. Nous avons vu que les résultats expérimentaux sont actuellement assez bien représentés par des théories dans lesquelles les forces intermoléculaires jouent un rôle prépondérant. Ces théories ont progressé à la lumière des expériences faisant intervenir les divers types de forces intermoléculaires possibles ; elles se présentent actuellement sous forme de théories générales dont les anciennes « théorie de choc » et « théorie statistique » ne sont plus que des cas particuliers ; elles débordent même le cadre de cette revue puisque les interprétations des perturbations de fréquences dans le domaine des spectres de vibration rotation et dans le domaine des spectres d'émission reposent sur une généralisation de ces théories. Dans toute sa généralité, le problème des perturbations est évidemment très complexe, mais en se limitant à des cas particuliers simples, on peut tirer des mesures expérimentales d'importants renseignements sur les forces intermoléculaires entre des particules excitées de même nature ou de nature différente, renseignements qui peuvent difficilement être obtenus par d'autres méthodes. Ceux-ci peuvent servir d'abord à vérifier la validité pour les particules excitées de formules actuellement proposées pour représenter les forces intermoléculaires entre les particules non excitées ; ils peuvent servir également à connaître le signe de ces forces et à les évaluer numériquement. Les constantes des forces d'attraction de Van der Waals ont ainsi été calculées dans quelques cas particuliers pour des niveaux faiblement excités (Na-A [10, 72, 87] ; Hg-A [10, 76, 87] Hg-Hg [77] ; récemment, les mesures effectuées à haute pression ont mis en évidence la validité du potentiel de Lennard Jones pour les interactions de Na ($_3S$ ou $_3P$) avec A et permis une évaluation des constantes numériques de ce potentiel ; ces calculs fournissant par là-même des données sur les forces répulsives aux faibles distances d'approche ; on a vu que celles-ci pourraient éventuellement être complétées par l'étude des bandes induites. L'étude des niveaux fortement excités renseigne également sur les dimensions moléculaires (section de choc contre les électrons lents).

Au point de vue pratique, une connaissance exacte des perturbations de raies en fonction de la pression et de la température permettrait une mesure spectrographique simple des pressions et des températures de milieux difficilement accessibles (astres) ou de phéno-

mènes rapidement variables (explosions, ondes de choc par exemple).

Malgré le développement important de cette question il reste encore beaucoup à faire au point de vue expérimental comme au point de vue théorique. Nous avons vu que de nombreuses mesures possibles n'ont pas encore été effectuées (voir tableau 3) ; la plupart des travaux concernent le mercure ou les métaux alcalins de tension de vapeurs relativement grandes ; à des températures plus élevées, on pourrait étendre les mesures à de nombreux autres éléments. Nous avons noté aussi que les effets de température sont mal connus et que les mesures de variation d'intensité avec la pression sont encore très peu nombreuses (même à basse pression où leurs valeurs absolues permettraient le calcul des « forces des transitions » qui interviennent notamment dans la formule (27) de London-Margenau). Le calcul des constantes de forces intermoléculaires à partir des données spectrographiques n'en est qu'à ses débuts ; d'ailleurs les théories qui permettent ces calculs ne sont actuellement valables que pour des niveaux peu excités. Enfin, certaines observations comme le sens de déplacement, la différence de comportement des composantes d'un même doublet, la nature et le comportement des bandes induites ne sont pas encore interprétées d'une manière parfaitement satisfaisante.

Nous tenons à remercier M. Vodar Directeur du Laboratoire des Hautes Pressions de Bellevue, qui a bien voulu mettre à notre disposition la documentation de son laboratoire.

Manuscrit reçu le 2 août 1955.

BIBLIOGRAPHIE

[1] Amaldi (E.) et Segré (E.), *Nuovo Cim.*, 1934, **11**, 145.
[2] Anderson (P. W.), *Phys. Rev.*, 1949, **76**, 647.
[3] Arnous (E.) et Heitler (W.), *Proc. Roy. Soc.*, 1953, A. **220**, 290.
[4[Bergeon (R.), *C. R. Acad. Sc.*, 1954, **238**, 2507.
[5] Bergeon (R.), Robin (S.) et Vodar (B.), *C. R. Acad. Sc.*, 1952, **235**, 360.
[6] Bergeon (R.) et Vodar (B.), *C. R. Acad. Sc.*, 1955, **240**, 172.
[7] Bloom (S.) et Margenau (H.), *Phys. Rev.*, 1953, **90**, 791.
[8] Brice (R. T.), *Rev. Sc. Instr.*, 1937, **8**, 209.
[9] Bruhat (G.), *Cours d'Optique*, nouvelle édition revue par A. Kastler, Paris 1954.
[10] Burkhardt, (G.), *Z. Physik*, 1940, **115**, 592.
[11] Ch'en (S. Y.), *Phys. Rev.*, 1940, **58**, 884.
[12] Ch'en (S. Y.), *Phys. Rev.*, 1940, **58**, 1051.
[13] Ch'en (S. Y.), *Phys. Rev.*, 1944, **65**, 338.
[14] Ch'en (S. Y.), *Phys. Rev.*, 1948, **73**, 1470.
[15] Ch'en (S. Y.), Bennett (R. B.) et Jeffimenko (O.), *Bull. Amer. Phys. Soc.*, 1954, **29**, 33.
[16] Ch'en (S. Y.) et Kohler (D. A.), *Phys. Rev.*, 1953, **90**, 1019.
[17] Ch'en (S. Y.) et Pao (C. S.), *Phys. Rev.*, 1940, **58**, 1058.
[18] Ch'en (S. Y.) et Parker (W. J.), *Bull. Amer. Phys. Soc.*, 1953, **28**, 12.
]19] Ch'en (S. Y.) et Parker (W. J.), *J. O. S. A.*, 1955, **45**, 1.
[20] Clayton (E. D.) et Ch'en (S. Y.), *Phys.Rev.*, 1952, **85**, 68.
[21] Cowan (R. D.) et Dicke (G. H.), *Rev. Mod. Phys.*, 1948, **20**, 418.
[22] Ditchburn (R. W.), Light Londres (1953).
[23] Edels (H.) et Craggs (J. D.), *Proc. Phys. Soc.*, 1951, A. **64**, 562.
[24] Fermi (E.), *Nuovo Cimento*, 1934, **11**, 157.
[25] Finkelnburg (W.), Kontinuerliche Spektren Berlin (1938).
[25 *bis*] Finkelnburg, Einführung in die Atomphysik, Berlin (1954).
[26] Firsov (O. B.), *Dokl. Akad. Nauk*, S. S. S. R., 1949, **61**, 357.
[27] Firsov (O. B.), *Z. Eksper. Teor Fiz.*, 1951, **21**, 627.
[28] Firsov (O. B.), *Z. Eksper. Teor. Fiz.*, 1951, **21**, 634.
[29] Foley (H. M.), *Phys. Rev.*, 1946, **69**, 616.
[30] Foley (H. M.), *Phys. Rev.*, 1948, **73**, 259.
[31] Foley (H. M.) et Dennison (D. M.), *Phys. Rev.*, 1942, **61**, 386.
[32] Fuchtbauer (C.) et Gossler (F.), *Naturwiss.*, 1933, **21**, 315.
[33] Fuchtbauer (C.) et Gossler (F.), *Z. Physik*, 1934, **87**, 89.
[34] Fuchtbauer (C.) et Gossler (F.), *Z. Physik*, 1935, **93**, 648.
[35] Fuchtbauer (C.) et Haussler (G.), *Z. Techn. Phys. Dtsch.*, 1940, **21**, 307.
[36] Fuchtbauer (C.) et Heesen (W.), *Z. Physik*, 1939, **113**, 323.
[37] Fuchtbauer (C.), Joss (G.) et Dinkelacker (O.), *Ann. Physik.*, 1923, **71**, 204.
[38] Fuchtbauer (C.) et Reimers (H. J.), *Z. Physik*, 1935, **95**, 1.
[39] Fuchtbauer (C.) et Schulz (P.), *Z. Physik.*, 1935, **97**, 699.
[40] Fuchtbauer (C.) Schulz (P.) et Brandt (A. F.), *Z. Physik*, 1934, **90**, 403.
[41] Fursow (W.) et Wlassov (A.), *Physik Z. Sovjet Union*, 1936, **10**, 378.
[42] Gerthsen (P.), *Z. Physik*, 1954, **138**, 545.
[43] Gorodnichus (G. A.), *Izvest. Akad. Nauk. S. S. S. R. Ser. Fiz.*, 1954, **18**, 255.
[44] Granier-Mayence (Mme J.) et Robin (S.), *J. Physique Rad.*, 1952, **13**. 494.
[45] Gregory (C.), *Phys. Rev.*, 1942, **61**, 465.
[46] Griem (H.), *Z. Physik*, 1954, **137**, 280.
[47] Gross (E. P.), *Phys. Rev.*, 1955, **97**, 395.
[48] Gunther (S.), *Z. Astrophysik*, 1948, **25**, 210.
[49] Henkel (W. D.), *Z. Physik*, 1954, **137**, 295.
[50] Herzberg (G.), Molecular Spectra and Molecular Structure. Diatomic molecules, New-York (1953).
[51] Holstein (T.), *Phys. Rev.*, 1950, **79**, 744.
[52] Horodniczy (H.) et Jablonski (A.), *Nature*, 1938, **142**, 1122.
[53] Horodniczy (H.) et Jablonski (A.), *Nature*, 1939, **144**, 594.
[54] Houston (W. V.), *Phys. Rev.*, 1938, **54**, 884.
[55] Hugues (D. S.) et Lloyd (P. F.), *Phys. Rev.*, 1937, **52**, 1215.
[56] Huldt (L.) et Knall (E.), *Z. Naturforsch.*, 1954, A. **9**, 663.
[57] Hull (G. F.), *Phys. Rev.*, 1936, **50** 1148.
[58] Hull (G. F.), *Phys. Rev.*, 1937, **51**, 572.
[59] Humphreys (W. J.) et Mohler (J. F.), *Astrophys. J.*, 1896, **3**, 114.
[60] Jablonski (A.), *Acta Phys. Pol.*, 1937, **6**, 371.
[61] Jablonski (A.), *Acta. Phys. Pol.*, 1939, **7**, 196.
[62] Jablonski (A.), *Acta. Phys. Pol.*, 1939, **8**, 71.
[63] Jablonski (A.), *Nuovo Cimento*, 1953, **10**, 573.
[64] Jablonski (A.), *Physica*, 1940, **7**, 54.
[65] Jablonski (A.), *Phys. Rev.*, 1945, **67**, 78.
[66] Jablonski (A.), *Phys. Rev.*, 1948, **73**, 258.
[67] Jackson (C.V.), *Phil. Trans. Roy. Soc.*, 1936, A. **236**, 1.

[68] JURGENS (G.), *Z. Physik*, 1952, **134**, 21.
[69] KASTHA (G. S.), *Indian J. Phys.*, 1949, **23**, 247.
[70] KASTHA (G. S.), *Indian. J. Phys.*, 1953, **27**, 67.
[71] KING (G. W.) et VAN VLECK (J. H.), *Phys. Rev.*, 1939, **55**, 1165.
[72] KLEMAN (B.) et LINDHOLM (E.), *Arkiv. Mat. Astr. och. Fys.*, 1946, **32**, 1.
[73] KREFFT (H.) et ROMPE (R.), *Z. Physik*, 1932, **73**, 681.
[74] KUHN (H.), *Z. Physik*, 1932, **76**, 782.
[75] KUHN (H.), *Phys. Rev.*, 1937, **52**, 133.
[76] KUHN (H.), *Proc. Roy. Soc.*, 1937, A. **158**, 212.
[77] KUHN (H.), *Proc. Roy. Soc.*, 1937, A. **158**, 230.
[78] KUHN (H.), *Phil. Mag.*, 1934, **18**, 987.
[79] KUHN (H.) et LONDON (F.), *Phil. Mag.*, 1934, **18**, 983.
[80] KUHN (H.) et OLDENBERG (O.), *Phys. Rev.*, 1932, **41**, 72.
[81] KUSHNIKOV (Ju. A.), *Izvest. Akad. Nauk. S. S. S. R.*, 1954, **18**, 252.
[82] LANG (K.), *Acta Physica Austriaca*, 1951, **5**, 376.
[83] LANG (K.), *Phys. Verhand.*, 1952, **3**, 224.
[84] LANG (K.), *Sitzungberichte IIa*, 1952, **161**, 65.
[85] LENZ (W.), *Z. Physik*, 1933, **80**, 423.
[86] LINDHOLM, *Arkiv. Mat. Astr. och Fys.*, 1942, B. **28**, 1.
[87] LINDHOLM (E.), *Thèse*, Uppsala (1942).
[88] LINDHOLM (E.), *Naturwiss.*, 1942, **30**, 533.
[89] LINDHOLM (E.), *Arkiv. Mat. Astr. och Fys.*, 1946, A. **32**, 1.
[90] LORENTZ (H. A.), *Proc. Amer. Acad. Sc.*, 1906, **8**, 591.
[91] MAC LENANN (J. C.) et TURNBULL (R.), *Proc. Roy. Soc.*, 1930, **129**, 265.
[92] MAC LENANN (J. C.) et TURNBULL (R.), *Proc. Roy. Soc.*, 1933, **139**, 683.
[93] MARGENAU (H.), *Phys. Rev.*, 1932, **40**, 387.
[94] MARGENAU (H.), *Phys. Rev.*, 1935, **48**, 755.
[95] MARGENAU (H.), *Rev. Mod. Physics.*, 1939, **11**, 1.
[96] MARGENAU (H.), *Phys. Rev.*, 1951, **82**, 156.
[97] MARGENAU (H.) et BLOOM (S.), *Phys. Rev.*, 1950, **79**, 213.
[98] MARGENAU (H.) et WASTON (W.), *Phys. Rev.*, 1933, **44**, 92.
[99] MARGENAU (H.) et WATSON (W.), *Rev. Mod. Physics*, 1936, **8**, 22.
[100] MARGENAU (H.), et WILSON (W.), *Phys. Rev.*, 1938, **53**, 941.
[101] MATHIEU (J. P.), *Spectres de vibration et symétrie des molécules et cristaux*, Paris, 1945.
[102] MINKOWSKI (R.), *Z. Physik*, 1935, **93**, 731.
[103] MINKOWSKI (R.), *Z. Physik*, 1935, **93**, 731.
[104] NISSEN (W.), *Phys. Verhand.*, 1954, **5**, 55.
[105] NY (T. Z.) et CH'EN (S. Y.), *Phys. Rev.*, 1937, **51**, 567.
[106] NY (T. Z.) et CH'EN (S. Y.), *Phys. Rev.*, 1937, **52**, 1158.
[107] NY (T. Z.) et CH'EN (S. Y.), *Phys. Rev.*, 1938, **54**, 1045.
[107 *bis*] NY (T. Z.) et CH'EN (S. Y.), *Nature*, 1936, **138**, 1055 ; *J. Physique Rad.*, 1938, **9**, 169.
[108] OLDENBERG (O.), *Z. Physik*, 1928, **47**, 184.
[109] OLDENBERG (O.), *Z. Physik*, 1929, **55**, 1.
[110] ORTHMAN (W.), *Ann. Physik*, 1925, **78**, 601.
[111] PENNER (S. S.) et KAVANAGH (R. W.), *J. O. S. A.*, 1953, **43**, 385.
[112] PENNER (S. S.) et WEBER (D.), *J. Chem. Physics*, 1951, **19**, 1351.
[113] PLASS (N.) et WARNER (D.), *Phys. Rev.*, 1952, **86**, 138.
[114] PRESTON (W. M.), *Phys. Rev.*, 1937, **51**, 298.
[115] REICHARDT (H.) et BONHOEFFER (K. F.), *Z. Physik*, 1931, **67**, 780.
[116] REINSBERG (C.), *Z. Physik*, 1935, **93**, 416.
[117] REINSBERG (C.), *Z. Physik*, 1937, **105**, 460.
[118] REINSBERG (C.), *Z. Physik*, 1938, **111**, 95.
119] ROBIN (J.), Diplôme d'études supérieures, Paris (1953) (non publié).
[120] ROBIN (J.), *C. R. Acad. Sc.*, 1954, **238**, 1491.
[121] ROBIN (J.) et ROBIN (S.), *C. R. Acad. Sc.*, 1951, **233**, 928.
[122] ROBIN (J.) et ROBIN (S.), *C. R. Acad. Sc.*, 1951, **233**, 1019.
[123] ROBIN (S.), *C. R. Acad. Sc.*, 1950, **230**, 1757.
[124] ROBIN (S.), *J. Chim. Physique*, 1951, **48**, 145.
[125] ROBIN (S.), *J. Chim. Physique*, 1951, **48**, 501.
[126] ROBIN (S.), *J. Chim. Physique*, 1951, **49**, 1.
[127] ROBIN (S.), ROBIN (J.) et VODAR (B.), *C. R. Acad. Sc.*, 1951, **232**, 1754.
[128] ROBIN (S.) et ROMAND (J.), *C. R. Acad. Sc.*, 1950, **231**, 1455.
[129] ROMPE (R.) et SCHULZ (P.), *Z. Physik*, 1938), **108**, 654.
[130] ROMPE (R.) et SCHULZ (P.), *Z. Physik*, 1938, **110**, 223.
[131] RUHMKORF (H. A.), *Ann. der Physik*, 1938, **33**, 21.
[132] SCHULZ (P.), *Physik. Z.*, 1938, **39**, 412.
[133] SCHULZ (P.), *Physik. Z.*, 1938, **39**, 899.
[134] SCHULZ (P.), *Z. Physik*, 1939, **114**, 435.
[135] SCHULZ (P.), *Ann. der Physik*, 1948, **3**, 280.
[136] SOBEL'MAN (I. I.), *Dokl. Akad. Nauk S. S. S. R.*, 1954, **98**, 43.
[137] SPITZER (L.), *Phys. Rev.*, 1940, **15**, 348.
[138] SPITZER (L.), *Phys. Rev.*, 1939, **55**, 699.
[139] SPITZER (L.), *Phys. Rev.*, 1939, **56**, 39.
[140] STRANBERG (M. W. P.) et DREICER (H.), *Phys. Rev.*, 1954, **94**, 1393.
[141] STRONG (J.) et BRICE (R. T.), *J. O. S. A.*, 1935, **25**, 207.
[142] STRONG (J.) et PLASS (G. N.), *Astrophys. J.*, 1950, **112**, 365.
[143] TA YOU WU, *Chinese J. Physics*, 1945, **6**, 17.
[144] TAKEO (M.) et CH'EN (S. Y.), *Phys. Rev.*, 1954, **93**, 420.
[145] TOMISER (J.), *Acta Phys. austr.*, 1953, **8**, 198.
[146] TOMISER (J.), *Acta Phys. austr.*, 1954, **8**, 276.
[147] TOMISER (J.), *Acta Phys. austr.*, 1954, **8**, 323.
[148] TOMISER (J.), *Acta Physica austr.*, 1954, **9**, 18.
[149] UNSOLD (A.), *Physik. Z.*, 1936, **37**, 792.
[150] VAN VLECK (J. H.) et MARGENAU (H.), *Phys. Rev.*, 1949, **76**, 1211.
[151] VAN VLECK (J. H.) et WEISSKOPF (V. F.), *Rev. Mod. Physics*, 1945, **17**, 227.
[152] WATANABE (K.), *Phys. Rev.*, 1940, **59**, 151.
[153] WATSON (W.) et MARGENAU (H.), *Phys. Rev.*, 1933, **44**, 748.
[154] WEISSKOPF (V.), *Physik. Z.*, 1933, **34**, 1.

LETTRES A LA RÉDACTION

MESURE DE LA DIMENSION DES GRAINS DES ÉMULSIONS NUCLÉAIRES PAR LA MÉTHODE DE « L'ENVELOPPE »

Par Christiane GEGAUFF,
Laboratoire de physique corpusculaire
et Jacqueline BOISSIER,
Laboratoire de microscopie électronique
Faculté des Sciences de Strasbourg

La connaissance des dimensions des grains dans les émulsions nucléaires est d'un grand intérêt pour la détermination quantitative de leur sensibilité aux diverses particules [1]. Les résultats que l'on peut relever dans la littérature [2], [3], [4], [5], [6] présentent quelques divergences.

Nous avons repris cette étude en utilisant l'évolution des grains de BrAg sous l'action du faisceau d'électrons dans le microscope électronique. Le bombardement du BrAg par les électrons libère de l'argent photolytique qui migre vers l'extérieur du grain. L'argent provenant de grains voisins peut être amené à la fusion sous le faisceau électronique et se condenser en gros globules ou en petites gouttelettes dispersées

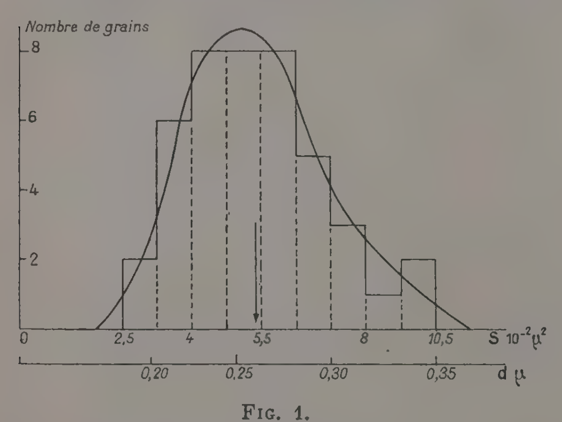


FIG. 1.

sous forme de halo autour des grains (voir *fig.* 2). Nous retrouvons pour les émulsions nucléaires cette évolution signalée par de nombreux auteurs [7], [8], [9], [10], [11] dans leurs travaux sur les émulsions photographiques ordinaires. Il reste à la place du grain de BrAg un film très transparent aux électrons qui épouse la forme initiale du grain (voir *fig.* 2). Hamm et Comer [11] sont les seuls qui aient signalé la présence de ce film qu'ils ont appelé « combined enveloppe » et qu'ils utilisent pour leur étude des émulsions photographiques ordinaires. Ce film pourrait être constitué par des composés gélatino-argentiques entourant étroitement le grain. L'examen visuel des différentes phases de l'évolution des grains permet d'affirmer l'identité entre les dimensions du grain initial et de l'enveloppe résiduelle. Il est donc possible de mesurer le diamètre des grains, même non isolés, en mesurant les enveloppes, ce qui facilite la manipulation et élimine les erreurs dues à l'argent migrant hors du grain, pendant les premières secondes d'exposition.

Nous avons utilisé le microscope électronique Siemens de l'École Nationale Supérieure de Chimie de Strasbourg, fonctionnant sous 100 kV avec un grossissement de 24.000 diamètres à 6 %. près. Quelques centimètres cubes de l'émulsion à étudier sont ramollis à 40°, maintenus pendant quelque temps à cette température avec une quantité convenable d'eau pour dissoudre la gélatine. Le liquide surnageant est pipeté. On répète plusieurs fois cette opération. Il reste une suspension de BrAg dans de l'eau. Une goutte de cette suspension est amenée sur le porte-objet préalablement recouvert d'une pellicule de formvar. Les clichés du microscope électronique sont projetés au moyen d'une agrandisseuse photographique sur du bristol dans lequel les images des grains sont découpées. Les aires projectives d'une quarantaine de grains ont été déter-

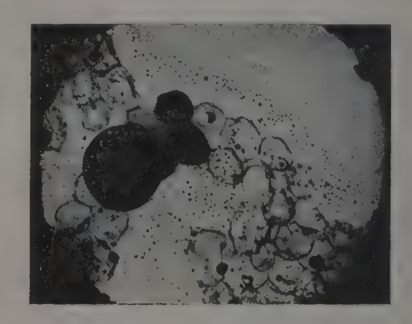


FIG. 2. — Dimensions des grains d'une Ilford G_5

minées par pesée. L'histogramme des fréquences en fonction des dimensions des grains se trouve figure 1. En abscisse, on a porté simultanément la valeur des aires en 10^{-2} μ^2 et les diamètres des aires circulaires équivalentes en μ. Les intervalles des classes sont $\Delta S = 0.08_8\ 10^{-2}\ \mu^2$. Malgrés le nombre relativement restreint des grains, on peut ajuster à cet histogramme une courbe de fréquence très analogue à celle que l'on obtient pour certaines émulsions ordinaires avec la légère dissymétrie au profit des diamètres les plus

grands. Le grossissement total est de 160.000 à 7 % près. L'erreur provenant des pesées a pu être rendue négligeable. La valeur moyenne du diamètre est de 0,265 μ avec une erreur statistique de 1,5 %, et compte tenu de l'erreur sur le grossissement on arrive à une incertitude totale de 8,5 %.

On a donc finalement une valeur moyenne du diamètre $d = 0{,}26_5 \pm 0{,}02_2$ μ.

En vue d'éviter toute erreur systématique nous avons mesuré, par le même procédé, le diamètre moyen des grains d'une émulsion C 2. La valeur moyenne obtenue est $d = 0{,}15$ μ. Cette valeur est en accord avec celle déterminée précédemment par Knowles et Demers [2].

La valeur $d = 0.26_5$ μ pour l'émulsion G 5 est en accord avec la valeur de Dodd et Waller [4] obtenu par microscopie optique. Baroni et Castagnoli [3] en 1950 donnent une valeur $d = 0.17$ μ qui diffère considérablement de la nôtre. Il est possible qu'une variation des conditions de fabrication se soit produite depuis cette date. Pickup [6] donne une valeur de $d = 0{,}31$ μ supérieure à la nôtre. La différence semble statistiquement significative. Cela pourrait être dû au fait que cet auteur ait employé un grossissement très faible et ait travaillé sur des grains vierges, donc susceptibles d'évolution. Le grossissement faible a pu gêner l'observation de l'argent photolytique qui se forme aux premiers stades de l'évolution.

Un travail actuellement en cours nous a amené à étudier la dimension et le comportement des grains de BrAg après un fixage partiel effectué sur la plaque. Par la méthode décrite précédemment, nous avons constaté que les grains provenant d'une émulsion ayant subi un fixage d'une durée égale à la moitié du temps d'éclaircissement accusent une diminution moyenne de 1 /6 de leur diamètre. L'aspect de l'enveloppe n'est pas modifié. Seules ses dimensions ont changé. Il semble donc qu'au cours du fixage elle ne cesse d'adhérer au grain. Ce phénomène permet de suivre l'évolution d'un grain soumis à l'action d'un agent solvant, tel l'hyposulfite de sodium, ce qui est d'un grand intérêt pour l'étude de la localisation de l'image latente.

Manuscrit reçu le 12 septembre 1955.

BIBLIOGRAPHIE

[ ] Lonchamp (J. P.) et Gegauff (Ch.), *J. Physique Rad.*, 1956, **17**, 132.

[2] Knowles (W.) et Demers (P.), *Phys. Rev.*, 1947, **72**, 535.

[3] Baroni (G.) et Castagnoli (C.), *Nuovo Cimento*, 1950, **7**, série 5, n° 3.

[4] Dodd (E. C.) et Waller (C.), *Fundamental Mechanism of Photographic Sensitivity.* Butterworth Scientific Publications, London 1951, p. 226.

[5] Winand (L.), *Fundamental Mechanisms of Photographic Sensitivity*, p. 286.

[6] Pickup (E.), *Canad. J. Physics*, 1953, **31**, 898.

[7] Ardenne (M. V.), *Z. angew. Phot.*, avril 1940, **2**, 14.

[8] Hall (C. E.) et Schoen (A. L.), *J. Opt. Soc. Amer.*, 1941, **31**, 281.

[9] Baroni (G.) et Castagnoli (C.), *Rend. ist. sup. saniter*, 1950, **13**, 360.

[10] Selme (P.), *Sc. et Ind. Phot.*, 1951, **22**, n° 10, 361.

[11] Hamm (F. A.) et Comer (J.J.), *J. Appl. Physics*, 1953, **24**, 1495.

SÉCHAGE DES ÉMULSIONS PHOTOGRAPHIQUES NUCLÉAIRES PAR GRADIENT DE TEMPÉRATURE

Par Roger Rechenmann,

Laboratoire de Physique Corpusculaire, Strasbourg.

Les applications étendues des émulsions nucléaires nécessitent fréquemment le séchage des couches sensibles après diverses opérations : coulée de couches sensibles, passage dans des bains d'imprégnation, fixages.

A cet effet, divers procédés sont couramment utilisés dans les Laboratoires : « fœhns » à air chaud, éventuellement après dessiccation partielle par refroidissement ou déhydratation [1], ventilateurs, souffleries à courant d'air filtré et refroidi [2], rayons infra-rouges [3], silicagel, séchage à gradient de température.

Dans le choix de la méthode la plus efficace, il faut évidemment tenir compte des conditions exigées par le problème particulier étudié ; dans la plupart des cas, on exige d'un bon séchage :

1) la rapidité qui, en dehors de ses intérêts pratiques, peut être un facteur très important sur des coupes biologiques, par exemple, où l'on peut avoir à étudier des radioéléments à vie courte ; d'autre part, un séchage accéléré permet d'éviter le nombre de traces « mouillées » ;

2) l'absence de poussière gênante pour l'observation microscopique et génératrice de voile sur les émulsions vierges ;

3) l'homogénéité : une vitesse de séchage non uniforme sur toute la surface peut produire des distorsions principalement gênantes dans des émulsions exposées au rayonnement cosmique.

Nous avons construit un séchoir utilisant les courants de convection entre deux éléments à températures différentes. Les essais ont été effectués à Bruxelles lors d'un stage durant l'année 1952-1953. la réalisation définitive et les tests d'efficacité ont été exécutés au Laboratoire de Physique Corpusculaire de Strasbourg. L'appareil fonctionne depuis deux ans d'une façon très satisfaisante, notamment pour la méthode « trace-histophotographique » [4].

Description de l'appareil (voir fig. 1 et 2). — Les plaques à sécher sont disposées horizontalement sur un plateau constituant l'élément chaud. L'élément froid est disposé à une vingtaine de centimètres au-dessus (cette distance peut varier de 10 à 30 cm sans amener une variation notable de la vitesse de séchage).

Le principe de fonctionnement est très simple : on obtient un mouvement continu et lent de l'air entre les plateaux, la vapeur d'eau se condensant sur la surface à basse température et l'air froid et sec retournant à l'élément chaud où il se recharge en vapeur d'eau pour un nouveau cycle.

Pratiquement, les plaques sont disposées horizontalement sur un plateau métallique creux recouvert d'une glace ; un thermomètre à contact actionnant une faible résistance (50 watts) permet de maintenir l'ensemble à la température choisie avec des variations dont l'amplitude est inférieure à 20°. Une circulation d'eau intérieure permet de refroidir brusquement le plateau.

L'élément froid est constitué par le fond en cuivre d'une cuve isolée thermiquement pouvant contenir de la glace fondante, un mélange glace-sel ou de la carboglace.

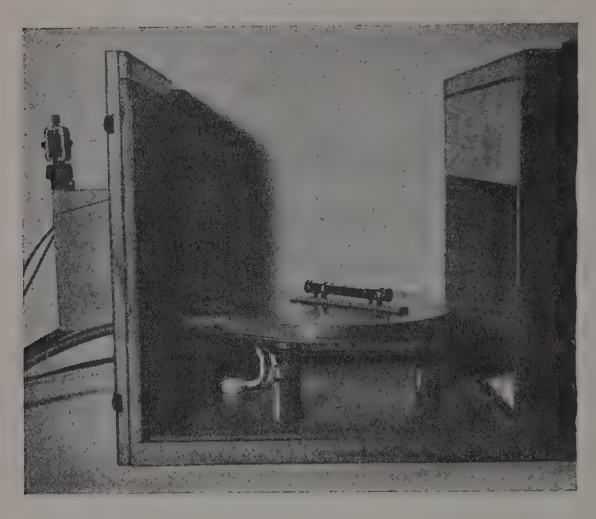


Fig. 1.

Le tout est disposé à l'intérieur d'une boîte en bois dont le fond et une des parois verticales sont fixes, le reste, cuve comprise, étant mobile sur rail pour s'encastrer hermétiquement contre la partie inamovible lors du séchage.

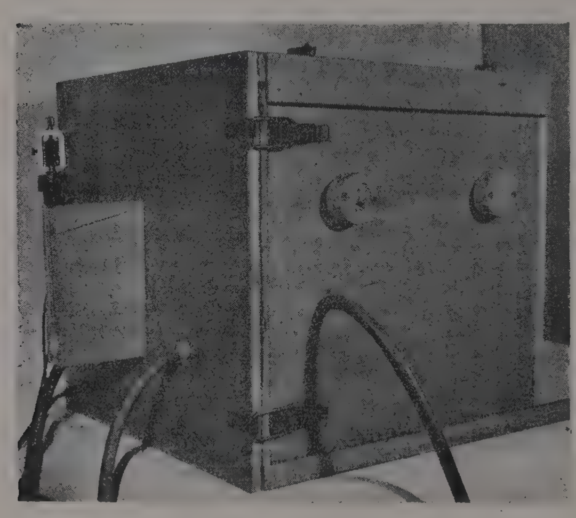


Fig. 2.

Avantages. — Ce dispositif permet d'obtenir des couches d'émulsions d'épaisseur uniforme ; la température du plateau utilisé comme table de coulée peut être amenée rapidement à la valeur désirée, l'adhérence de l'émulsion dépendant de la température du support au moment de la coulée. Le séchoir se prête donc très bien aux diverses applications des émulsions liquides : coulées sur couches biologiques, sur roches [5], plaques métalliques, etc... [5].

La distorsion dans les plaques destinées aux mesures en Physique Corpusculaire est moins importante après séchage par convection, à condition d'utiliser un gradient assez faible.

Le séchage est très rapide. Nous donnons ci-dessous un tableau comparant les durées de séchage dans l'appareil à gradient avec celles dans une soufflerie à air filtré et refroidi [2] après coulée d'émulsions photographiques sur verre. L'épaisseur des couches d'émulsions sèches a été mesurée à 5 μ près avec un micromètre vertical. On a ainsi vérifié que les couches dont la vitesse de séchage avait été comparée avaient des épaisseurs approximativement identiques. Les plaques ont été considérées comme sèches quand elles se laissaient rayer sans être arrachées par une pointe métallique déterminée.

On a obtenu les résultats ci-dessous :

Épaisseur	Séchoir a gradient		Soufflerie
—	Gradient	Durée	Durée
—	—	—	—
50 μ	20°	1 h 45′	5 h
100 μ	20°	4 h 30′	10 h
200 μ	17°	11 h	28 h

Les courants de convection étant très lents et se faisant en circuit fermé, le transport de poussière est pratiquement négligeable.

La condition d'homogénéité est également satisfaite : on peut observer que le séchage se fait avec régularité du bord vers le centre des plaques ; si l'on prend soin d'entourer ces dernières par des anneaux de garde de plaques de verre sur lesquelles on a coulé de la gélatine de même épaisseur [3] toute la surface des plaques aura fini de sécher au même moment.

Je tiens à remercier M. le Pr G. P. S. Occhialini pour ses conseils lors des premiers essais au Laboratoire de Physique Nucléaire de Bruxelles et M. le Pr P. Cuer qui a dirigé la réalisation définitive au Laboratoire de Physique Corpusculaire de l'Université de Strasbourg.

Manuscrit reçu le 31 octobre 1955.

BIBLIOGRAPHIE

[1] Fischer (O.), *Phot. Engng.*, décembre 1953, 4, n° 4, 22;-230.
[2] Réalisation de M. F. Simon non encore publiée.
[3] Bonetti (A.), Dilworth (C. C.), Occhialini (G. P. S.), *Bull. Centre de Phys. Nucl.* de l'Univ. Libre de Bruxelles, Note 13 B, mars 1951.
[4] Cuer (P.), Gros (C. M.), Rechenmann (R.), *J. Physique Rad.*, juillet-août-septembre 1952, 13, p. 59 S.
[5] Rechenmann (R.), Observations des émulsions nucléaires en lumière réfléchie (En cours de publication dans *Nuovo Cimento.*)

UTILISATION DE L'IONISATION PRODUITE PAR LES RAYONS ALPHA POUR LA MICROANALYSE DE GAZ

Marc Lefort,
Laboratoire Curie. Institut du Radium

Au cours de recherches sur les effets chimiques des rayonnements nucléaires, le problème s'est posé de mesurer et d'analyser de très faibles quantités de gaz

produites dans les solutions irradiées. Nous avons utilisé au cours de ces analyses une jauge d'ionisation d'un type spécial connue sous le nom d'alphamètre ou alphatron, dans laquelle l'ionisation est créée par une source de rayons alpha. Les ions sont collectés par une électrode centrale reliée à un amplificateur à courant continu classique. Le fonctionnement de l'appareil, utilisé généralement comme indicateur de pression, a été décrit par plusieurs auteurs [1,2, 3].

Comme dans les autres jauges d'ionisation, le courant de saturation dépend de la pression et de la nature du gaz contenu dans la jauge. Un des avantages de l'alphamètre est que les courbes du courant d'ionisation en fonction de la pression sont des droites de pente constante et bien définie pour un gaz donné. La pente est d'autant plus faible que le pouvoir d'arrêt des rayons alpha par le gaz est plus petit.

C'est ainsi que Labeyrie [3] a étudié plusieurs gaz rares et trouvé que les droites obtenues étaient suffisamment distinctes pour pouvoir déterminer les proportions dans un mélange de deux gaz.

Nous avons apporté quelques modifications, essentiellement en ce qui concerne la source de rayons, à un alphamètre construit par Labeyrie. Au lieu d'utiliser le polonium qui présente le désavantage d'une décroissance de période assez courte, on a déposé une solution de chlorure de radium très pur de 0,6 millicuries sur une lamelle de nickel, et recouvert le dépôt sec par une feuille mince de mica, scellée au support de nickel et interdisant le départ du radon. La feuille mince réduit d'environ moitié le parcours dans la jauge des rayon α émis. Le courant d'ionisation obtenu dans ces conditions, à saturation, est beaucoup plus grand qu'avec la source de polonium. On peut mesurer des pressions beaucoup plus basses.

— L'alphamètre était installé sur un appareil à vide, comprenant une jauge de Mc Léod pour la mesure

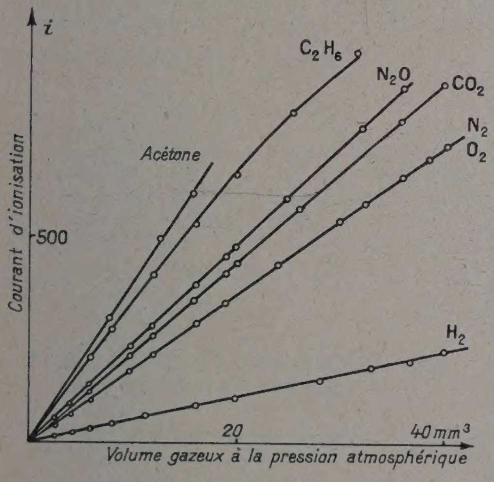


Fig. 1.

absolue des pressions. Par un système de circulation des gaz on pouvait répéter les mesures, en refoulant ceux-ci tantôt dans la jauge Mc Leod, tantôt dans l'alphamètre. L'ensemble de l'appareil est décrit ailleurs [4]. Un tube de palladium chauffé permettait de séparer sans aucune perte ni recombinaison, l'hydrogène des autres gaz. Plusieurs autres dispositifs servaient à contrôler l'analyse faite par l'alphamètre (combustion de C_2H_6, piégeage de CO_2, N_2O, etc.). On a pu mesurer et analyser avec cet appareil des quantités de gaz variant entre 1 mm³ et 0,4 cm³ à la pression atmosphérique, avec une précision d'environ 10 % pour 1 mm³ et 1 % lorsqu'on dispose de plus de 20 mm³. Ces quantités correspondent dans l'appareil à des pressions de 5.10^{-5} à 2.10^{-2} mm de mercure.

— La figure 1 représente les courbes d'étalonnage obtenues avec différents gaz purs, l'hydrogène, l'azote, le gaz carbonique, l'éthane, la vapeur d'acétone. Toutes sont des droites, sauf celle de l'éthane pour lequel on observe une légère incurvation.

On ne peut pratiquement pas distinguer entre l'azote et l'oxygène, et la séparation de ces deux gaz doit être faite par une autre méthode.

Lorsqu'on a un mélange d'hydrogène et d'azote (ou d'air), on peut suivre avec l'alphamètre la diffusion de l'hydrogène à travers un tube de palladium chauffé, jusqu'à élimination totale de ce gaz. On a mesuré de cette façon les courants d'ionisation créés par les mélanges en toutes proportions d'hydrogène et d'air (*fig.* 2)

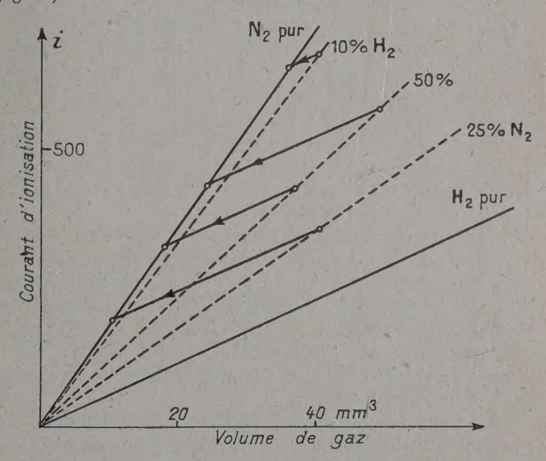


Fig. 2. — Séparation d'hydrogène et d'azote.

En général, grâce à l'alphamètre, on peut faire en quelques minutes l'analyse de mélanges binaires tels que $H_2 - N_2$ (ou O_2), $H_2 - CO_2$, $N_2 - N_2O$, $H_2 - C_2H_6$, comme il en est souvent produit par l'action des rayons gamma sur diverses solutions.

Manuscrit reçu le 18 novembre 1955.

BIBLIOGRAPHIE

[1] Aston (F. W.) et Watson (H. E.), *Proc. Roy. Soc.*, London, 1911, **86**, 168.
[2] Guthrie (A.) et Wakerling (R. K.), Vacuum equipment and technique *Ed. Mc. Graw Hill Book*, New-York, 1949, 106.
[3] Gimenez (C.) et Labeyrie (J.), *J. Physique Rad.*, 1951, **12**, 64A.
[4] Lefort (M.), Actions chimiques et biologiques des rayonnements, II, *Ed. Masson*, Paris, 1955.

DISPOSITIF POUR L'ÉTUDE DE LA PROPAGATION DES ULTRASONS DANS LES GAZ FORTEMENT COMPRIMÉS

Par Jack Noury,
Laboratoire des Hautes Pressions, Bellevue

La méthode de la diffraction de la lumière [1] ayant permis de mesurer la vitesse des ondes ultra-sonores dans les gaz comprimés et en particulier dans le domaine critique [2] [3], j'ai été amené il y a quelques années à étudier une bombe spécialement conçue pour étendre ces mesures au domaine des pressions élevées.

Celle-ci est constituée par un corps cylindrique massif en acier 819 percé de part en part suivant son axe de révolution et un axe perpendiculaire. Ces deux perçages sont usinés de manière à recevoir l'entrée de gaz à la partie supérieure, l'entrée de courant à la partie inférieure de la bombe et les deux fenêtres en regard dans la direction perpendiculaire à celle de propagation des ultra-sons.

Une coupe verticale de cet appareil est représentée par la figure ci-contre.

Les différentes entrées de la bombe sont toutes conçues suivant le même principe :

Une embase percée en acier traité est fixée sur le corps de la bombe au moyen d'un écrou et d'un contre-écrou, l'étanchéité de ce montage est assurée par un joint de plomb enserré entre deux rondelles d'acier dur. Ce dispositif est auto-serreur.

L'extrémité de l'embase qui est située à l'intérieur de la bombe est polie et optiquement plane, sur celle-ci vient s'appliquer un disque de verre Calex dont la face est planée de la même manière.

Ce disque est maintenu au contact de l'embase au moyen d'une bague métallique vissée sur celle-ci.

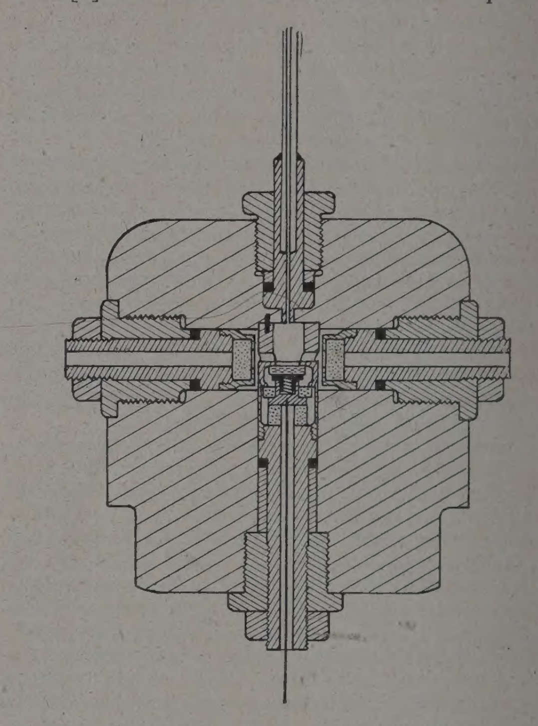
L'entrée de courant a été étudiée de manière a avoir des dimensions juste suffisantes pour supporter sans claquage une tension H. F. d'environ 2 000 volts. Ceci conditionnait l'ensemble des dimensions de la bombe qu'il convenait de rendre minimum pour en faciliter la manutention.

Dans l'entrée de courant, le disque de verre des fenêtres est remplacé par un ensemble de petites pièces comprenant une cuvette, un ressort et un doigt qui conduit le courant H. F. sur la face inférieure du quartz piezoélectrique. Cet ensemble se trouve donc isolé électriquement de l'embase et par conséquent de la masse, on y injecte la tension H. F. depuis le coaxial du générateur au moyen d'une longue tige d'acier de petit diamètre traversant l'embase et simplement vissée dans la petite cuvette précédemment citée ; celle-ci est centrée et isolée de l'embase au moyen d'un tube de cibanite.

On peut équiper l'entrée de courant avec des cristaux oscillants ayant des épaisseurs comprises entre 2 et 10 mm et ajuster sa position dans la bombe de manière à éloigner plus ou moins le vibrateur du faisceau lumineux, ceci pouvant permettre une éventuelle mesure de l'absorption des ultrasons en fonction de la distance au cristal.

Le volume intérieur de la bombe est d'environ 2 cm³ dans le cas de montage de l'entrée de courant représenté sur la figure.

Cet appareil, qui a été réalisé au laboratoire, a permis de mesurer la vitesse des ondes ultrasonores dans différents fluides jusqu'à 1 200 atm, à la température de 25° C [4]. Elle a donné entière satisfaction du point de



vue de l'étanchéité et de la résistance mécanique. L'entrée de courant a supporté sans inconvénients sérieux des tensions H. F. de l'ordre de 2 000 volts.

En cours d'usage quelques modifications lui ont été apportées. On en trouvera la description ailleurs [5].

Manuscrit reçu le 24 novembre 1955.

BIBLIOGRAPHIE

[1] Lucas (R.) et Biquard (P.), *C. R. Acad. Sc.*, 1932, **194**, 2132.
[2] Noury (J.), *C. R. Acad. Sc.*, 1946, **223**, 377.
[3] Noury (J.), *C. R. Acad. Sc.*, 1951, **233**, 516.
[4] Lacam (A.) et Noury (J.), *C. R. Acad. Sc.*, 1953, **234**, 362.
[5] Lacam (A.), Thèse de Doctorat. (*A paraître.*)

PULSATION D'UNE DÉCHARGE H. F. PAR FILAMENT DE ZIRCONIUM

Par J. Desjonquières, R. Geller, F. Prévot et R. Vienet,
Centre d'Études nucléaires de Saclay

L'intensité du courant d'ions que l'on peut extraire d'une source augmente avec les dimensions de l'orifice de sortie, mais il en est de même pour la consommation de gaz de la source.

Comme on doit maintenir un bon vide en aval de la

source d'ions, l'intensité maximum du faisceau est conditionnée par la vitesse de pompage au niveau de l'orifice d'extraction. Dans le cas d'un accélérateur électrostatique par exemple, où l'on doit en général pomper à travers tout le tube d'accélération, cette limitation est très sévère (quelques milliampères).

Dans le cas spécial d'une source d'ions pulsée, dont la durée des pulses serait d'une fraction de seconde et le taux de répétition de l'ordre de 10 par minutes la consommation de gaz pourrait être réduite par la pulsation de la pression dans la source. Il en résulterait donc une possibilité d'augmentation de l'intensité maximum.

Parmi les différents procédés possibles, nous avons utilisé les propriétés absorbantes et désorbantes du zirconium. Nous avons pu obtenir une décharge H. F. pulsée dans l'hydrogène, en pulsant uniquement la pression dans l'ampoule à l'aide du dispositif expérimental indiqué sur la figure.

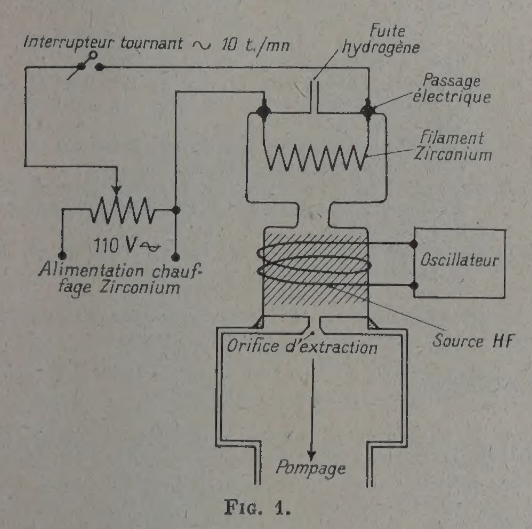


FIG. 1.

La puissance H. F. disponible étant constante, on envoie des impulsions de courant d'amplitude et de durée déterminées dans un filament de zirconium. L'effet Joule dans ce dernier a pour résultat de libérer des quantités importantes d'hydrogène, et de pulser ainsi la décharge H. F. par variation de pression. Par ailleurs, en dehors des impulsions, le zirconium maintenu à une température suffisante de l'ordre de 200°, peut réabsorber une certaine quantité d'hydrogène qu'il libérera à l'impulsion suivante.

La pression dans la source varie de 10^{-2} à 10^{-1} mm de Hg. La puissance dans la décharge passe alors de 50 à 250 watts environ. Dans cette expérience, la décharge entre les impulsions n'est pas complètement éteinte, ceci facilite le réallumage à haute intensité pendant les impulsions. Il faut, en effet, pour entretenir une décharge haute fréquence, un champ plus faible que pour l'allumer.

Manuscrit reçu le 10 décembre 1955.

THÉORIE CINÉTIQUE DU GAZ DE LORENTZ ; CAS DES MOLÉCULES « MAXWELLIENNES »

Par M. BAYET,
Faculté des Sciences de Toulouse

Dans un article récent [1], Jancel et Kahan (désignés dans la suite par J. et K.) critiquent la méthode du libre parcours moyen, telle qu'elle a été utilisée de façon générale par Huxley [2], et par moi-même dans le cas de particules légères et lourdes exerçant entre elles une force en r^{-5} (molécules maxwelliennes) [3,4], à propos duquel j'ai écrit que, dans ce cas particulier (et dans ce cas seulement d'ailleurs), les résultats, pour les anisotropies du premier ordre tout au moins, étaient indépendants de la vitesse des particules légères, et par suite de leur fonction de distribution, — ce que contestent ces auteurs.

Or, si l'on examine les 3 comparaisons qu'ils avancent à l'appui de leur thèse, on constate :

a) que les deux premières conduisent au même résultat, ainsi qu'ils le reconnaissent d'ailleurs, que l'on utilise leur méthode, basée sur l'équation de Boltzmann, ou la mienne, plus simple, qui évite l'emploi des fonctions de distribution ;

b) que dans le troisième cas (champ électrique alternatif $\vec{E}$ perpendiculaire au champ magnétique $\vec{H}$), on obtient *également* la même formule, qui peut s'écrire, ainsi qu'on le constate facilement :

$$I_x = \frac{ne^2}{mA}[\nu(\nu^2+\omega^2+\Omega^2)\cos\omega t + \omega(\nu^2+\omega^2-\Omega^2)\sin\omega t]$$

avec :

$$A = (\nu^2+\omega^2+\Omega^2)^2 - 4\,\omega^2\Omega^2.$$

Que les deux méthodes conduisent dans ces trois cas aux mêmes résultats est d'ailleurs naturel, puisque nous avons signalé que la théorie de J. et K. [5] constituait une approximation valable dans le cas où $\vec{H}$ est faible ou perpendiculaire à $\vec{E}$ [4,6].

Toutefois il n'en n'est plus de même si $\vec{E}$ et $\vec{H}$ font un angle φ différent de $\pi/2$, et ce sont alors les formules de J. et K., d'ailleurs difficiles à utiliser dans ces conditions, qui sont inexactes, même si l'on tient compte de leurs dernières rectifications [7]. Par exemple, considérons le rapport $\sigma_{\parallel}/\sigma_{\perp}$, où $\sigma_{\parallel}$ désigne la conductibilité dans le sens du champ électique lorsque, $\vec{H}$ lui est parallèle ($\varphi = 0$), et $\sigma_{\perp}$ cette même conductibilité, lorsque $\vec{H}$ lui est perpendiculaire ($\varphi = \pi/2$) ; pour simplifier, nous supposerons le champ électrique continu ($\omega = 0$) ; dans ces conditions, ce rapport soit être supérieur à 1 (on peut dire, en première approximation, que la conductibilité σ_0 en l'absence de champ magnétique n'est pas modifiée par l'adjonction d'un champ magnétique parallèle à $\vec{E}$, mais qu'elle est réduite par celle d'un champ magnétique perpendiculaire) ; or mon calcul (réf. [4], formules 1) donne : $\frac{\sigma_{\parallel}}{\sigma_{\perp}} = 1 + \frac{\Omega^2}{\nu^2}$; celui de J. et K. (réf. [7], formules 51,

dans lesquelles l'angle φ, qui n'est pas le même que le précédent, peut être pris égal à 0 ou $\pi/2$) conduit à : $\frac{\sigma_{\parallel}}{\sigma_{\perp}} = 1 - \frac{\Omega^2}{\nu^2}$. D'ailleurs :

1° J'ai développé, en collaboration avec J. L. Delcroix et J. F. Denissee [8, 9] une théorie basée sur l'équation de Boltzmann, donc valable pour une loi de forces et une relation $\nu(v)$ quelconques, qui donne, pour le tenseur de conductivité, des formules générales différentes de celles de J. et K., formules qui se réduisent aux miennes dans le cas particulier de molécules maxwelliennes ($\partial\nu/\partial v = 0$) (¹).

2° S'il est assez difficile de voir excatement d'où provient l'erreur dans le calcul de J. et K., tout au moins peut-on en signaler une cause possible : elle réside dans la façon dont sont traités les termes en $v_x^2, v_x v_y$... c'est à-dire en $(\vec{v}\vec{\Gamma})(\vec{v}\vec{\Gamma}), (\vec{v}.\vec{\Gamma})[\vec{v}(\vec{h}\vec{\Gamma}_\wedge)]$... avec les notations de J. et K. ; ces auteurs, suivant en cela Chapman et Cowling [10], et bien d'autres, les prennent « en moyenne » égaux à $v^2/3$ ou 0, alors qu'un calcul rigoureux doit les égaler aux termes correspondants du deuxième ordre dans le développement en harmoniques sphériques de la fonction de distribution [8, 9]. Ce genre d'erreur est en outre à la source de toutes les « fonctions de distribution non maxwelliennes » (genre Druyvesteyn et dérivées) qui, ainsi que nous le montrerons [11], ne sont valables que dans la mesure où, le champ électrique étant faible, elles ne représentent qu'une fonction maxwellienne à la température des molécules, légèrement perturbée.

(¹) Le lecteur aura rectifié de lui-même les deux fautes d'impression qui entachent les formules (60) et (61), référence [8], qui doivent en effet être lues :

$$\sigma'_1(v) = \frac{e^2}{m} \frac{i\omega + \nu_1}{(i\omega + \nu_1)^2 + \Omega^2} \quad \text{(cf. éq. 53)}$$

$$\sigma'_2(v) = \frac{e^2}{m} \frac{-\Omega}{(i\omega + \nu_1)^2 + \Omega^2} \quad \text{(cf. éq. 54).}$$

Manuscrit reçu le 30 novembre 1955.

BIBLIOGRAPHIE

[1] Jancel (R.) et Kahan (T.), *J. Physique Rad.*, 1955, **16**, 824.
[2] Huxley (L. G. H.), *Proc. Phys. Soc.*, B, 1951, **64**, 844.
[3] Bayet (M.), *J. Physique Rad.*, 1952, **13**, 579.
[4] Bayet (M.), *J. Physique Rad.*, 1954, **15**, 251.
[5] Jancel (R.) et Kahan (T.), *J. Physique Rad.*, 1953, **14**, 533 ; cf. aussi 1954, **15**, 26.
[6] Bayet (M.), Delcroix (J. L.) et Denisse (J. F.), *C. R. Acad. Sc.*, 1953, **237**, 1503.
[7] Jancel (R.), et Kahan (T.), *Nuovo Cim.*, 1954, **12**, 573 ; *J. Physique Rad.*, 1954, **15**, 382.
[8] Bayet (M.), Delcroix (J. L.) et Denisse (J. F.), *J. Physique Rad.*, 1954, **15**, 795 ; 1955, **16**, 274 et 431.
[9] Bayet (M.), Delcroix (J. L.) et Denisse (J. F.), *C. R. Acad. Sc.*, 1954, **238**, 2146.
[10] Chapman (S.) et Cowling (T. G.), *The Mathematical Theory of non uniform Gases*, Ch. XVIII (Cambrigde, 2nd Ed, 1953).
[11] Bayet (M.), Delcroix (J. L.) et Denisse (J. F.), A paraître au *Journal de Physique*.

REVUE DES LIVRES

Kahan (Th.), **Physique nucléaire.** (1 vol., 11 × 16,5 cm, 220 pages, Collection Armand Colin n° 290, Paris, 1954, 300 F.)

La brillante petite collection A. Colin s'est enrichie, voici quelques mois, d'un nouvel et remarquable ouvrage synthétique dû à la plume de Théo Kahan ; la maîtrise et la clarté de l'exposé ne le recommandent pas seulement aux curieux d'un sujet de très brûlante actualité, mais également aux spécialistes de ce sujet, qui seront heureux d'avoir dans leur bibliothèque, sous un volume compact, toute une mine des précisions de base.

L'ouvrage mène systématiquement de front, de la manière la plus heureuse, l'information expérimentale et la donnée des renseignements théoriques fondamentaux.

Le chapitre initial rappelle ce qui concerne le nombre de masse et le nombre atomique, l'énergie de liaison et les défauts de masse, les « sections efficaces », le spin, les moments magnétique et électrique, la statistique, la « parité » des noyaux.

Les chapitres 2 à 6 passent en revue les détecteurs de particules chargées et de photons, les phénomènes de la radioactivité naturelle et les propriétés théoriques fondamentales qui leurs sont associées (sans oublier, par exemple, la radioactivité β^+ et les captures K, ainsi qu'un aperçu de la théorie de Fermi), l'interaction des particules chargées et des photons avec la matière.

L'instructif chapitre 7 est une initiation à la physique du neutron, tandis que l'important chapitre 8 est consacré aux problèmes de la cohésion nucléaire : relation entre énergie de liaison et nombre de masse, saturation des forces, rôles des spins et des charges, de la parité de A, Z, N, et notamment son incidence sur la radioactivité β, « nombres magiques », « noyaux miroirs ». Les derniers paragraphes concernent la diffusion neutron-proton ou proton-proton, puis la théorie mésique de l'interaction entre nucléons (qui, comme on le sait, s'est beaucoup précisée depuis la rédaction de ce livre).

Les divers accélérateurs d'ions étant d'abord passés en revue, les chapitres 8, 9, 10 sont consacrés aux réactions nucléaires, à la fission et aux réactions en chaîne, avec application aux piles. L'on passe en revue les éléments du bilan d'énergie de la réaction, l'énergie d'excitation du noyau composé, la relation entre sa « largeur » et sa « vie moyenne », la « résonance nucléaire », la description quantique de cet ensemble de phénomènes. La théorie de la fission par le modèle de la goutte liquide est très clairement résumée. Cette partie se termine par la théorie des réactions en chaîne, de la masse critique, et par quelques indications sur les réactions de fusion (réactions « thermonucléaires »).

Le chapitre 11 a trait au spin et au magnétisme des noyaux et de leurs constituants : précession de Larmor, origine de la structure hyperfine des spectres, résonance et induction nucléaires, « spectroscopie hertzienne ».

L'ultime chapitre 12 est un recueil de compléments utiles.

A. Costa de Beauregard.

Le Gérant : Maurice Blondin. — Dépôt légal : 1er trim. 1956. — Imp. Taffin-Lefort à Lille (France).